

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**Descomposición del metano mediante catalizadores tipo
M/Sílice mesoporoso altamente ordenado, donde M = Ni,
Cu, Co, Mn, Fe, Zn y W**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A:

I.Q. GABRIEL URDIANA ROJAS

Tutora: Dra. Amelia Olivas Sarabia
Centro de Nanociencias y Nanotecnología



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Jurado asignado:

Presidente	Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza	UABC
Primer vocal	Dra. Amelia Olivas Sarabia	CNyN-UNAM
Segundo vocal	Dr. Gerardo César Díaz Trujillo	UABC
Tercer vocal	Dra. Georgina Esther Pina Luis	ITT
Secretario	Dr. César Alejandro Durán Hernández	CNyN-UNAM

Lugar donde se desarrolló la tesis:

Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México,
Ensenada, B.C.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme permitido tener las condiciones favorables para realizar, concluir y obtener un logro más en mi vida.

A mi tutora Dra. Amelia Olivas por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección. Gracias por sus enseñanzas, motivación, su amistad y apoyo a lo largo de mi formación y desarrollo académico.

Al Dr. Miguel Ángel Valenzuela del ESIQIE-IPN por su apoyo y asesoría en la parte experimental.

Al Dr. Eder Lugo Medina por su apoyo técnico en la balanza termogravimétrica.

A M.C. Edgar Hernández por su apoyo técnico en las mediciones de la actividad catalítica.

Al Dr. Alfredo Rafael Vilchis de la UAEM por las mediciones de XRD.

A Ricardo Valdez Castro por sus sugerencias y recomendaciones en este trabajo.

A mis amigos Pedro S., Javier (cuban boy) por su amistad y por compartir agradables momentos.

A un gran amigo IQ. José Luis González Díaz por su constante apoyo y sus sabios consejos.

A mi novia Erika Osorio, gracias por su apoyo, por sus contribuciones en la realización de este trabajo y sus constantes ánimos.

A los profesores del CNyN, gracias por compartir sus conocimientos y experiencia, por ayudarme en mi formación académica.

A los técnicos del CNyN, gracias por su apoyo. En especial a Francisco Ruiz, Eloísa Aparicio, Eric Flores, Israel Gradilla, Jaime Mendoza, Juan Peralta, Margot Sainz y Efraín Mendoza.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de continuar preparándome en mi formación profesional.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por permitirme el utilizar sus instalaciones e infraestructura.

A los integrantes del jurado: Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, Dr. Gerardo César Díaz Trujillo, Dra. Georgina Esther Pina Luis y Dr. César Alejandro Durán Hernández por su tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

Al laboratorio de Catálisis y Materiales de la ESIQIE del IPN, por facilitarme el acceso a sus instalaciones y permitir el uso de sus equipos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado por la beca PAPIIT con número de proyecto IN107211.

DEDICATORIA

A mis padres: Aurelia y Gabriel, por apoyarme siempre, por su amor, confianza, y guía.

A una persona muy especial en mi vida mi novia Erika Osorio que ha estado a mi lado aguantándome, apoyándome en todos los sentidos, por su gran amor, cariño y paciencia, Te amo!

A toda mi familia y amigos por su apoyo y constante ánimos.



CONTENIDO

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	i
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
OBJETIVOS	ix
RESUMEN	x
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1.- ANTECEDENTES	
1.1.- Historia del hidrógeno	9
1.2.- Economía del hidrógeno	10
1.3.- Propiedades del hidrógeno	12
1.4.- Principales aplicaciones del hidrógeno	16
1.4.1.- Industriales	16
1.4.2.- Energéticos	18
1.5.- Producción de hidrógeno	22
1.5.1.- Reformado de metano con vapor de agua (SMR)	25
1.5.2.- Oxidación parcial (POX)	26
1.5.3.- Reformado autotérmico (ATR)	27
1.5.4.- Gasificación de carbón	28
1.5.5.- Electrólisis del agua	29
1.6.- Descomposición catalítica de metano (CDM)	30
1.6.1.- Mecanismo de reacción de la CDM	32
1.6.2.- Catalizadores empleados para la CDM	34
1.7.- Materiales silíceos mesoestructurados	37
1.7.1.- Sílice mesoporosa altamente ordenada tipo SBA-15	38
CAPÍTULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1.- Preparación del soporte	43
2.2.- Preparación de catalizadores	43
2.3.- Caracterización fisicoquímica de los materiales	45
2.3.1.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45
2.3.2.- Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)	46
2.3.3.- Difracción de rayos X (XRD)	46
2.3.4.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	47
2.3.5.- Análisis termogravimétrico (TGA)	47
2.3.6.- Propiedades texturales	47
2.3.7.- Reducción a temperatura programada (TPR)	48
2.4.- Evaluación catalítica de los materiales	49
2.4.1.- Sistema de reacción y reactantes	49
2.4.2.- Instrumentos para medición y análisis	51



2.4.3.- Catalizador	52
2.4.4.- Condiciones experimentales en la evaluación catalítica	52
CAPÍTULO 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1.- Resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales	54
3.1.1.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	54
3.1.2.- Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)	59
3.1.3.- Difracción de rayos X (XRD)	61
3.1.4.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	68
3.1.5.- Análisis termogravimétrico (TGA)	78
3.1.6.- Propiedades texturales de los materiales	82
3.1.7.- Reducción a temperatura programada (TPR)	85
3.2.- Resultados de la actividad catalítica de los materiales	89
3.2.1.- Morfología del producto de reacción	103
3.2.1.1.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	103
CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES	108
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
APÉNDICES	
Apéndice A	134
Apéndice B	138
Apéndice C	143



LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

a_0	Celda unitaria.
AFC	Celda de combustible alcalina.
AMS-n	Anionic surfactant-templated Mesoporous Silica (material mesoporoso).
ATR	Reformado autotérmico.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Barrett-Joyner- Halenda.
C_{A0}	Concentración inicial del metano, mmol/l.
C_A	Concentración final del metano, mmol/l.
C_A^n	Concentración de metano elevado a la orden de reacción n.
CPOX	Oxidación parcial catalítica.
CNTs	Nanotubos de carbono.
CNFs	Nanofibras de carbono.
C_mH_n	Hidrocarburos ligeros.
CO_3^{2-}	Ion carbonato.
DMFC	Celda de combustible de metanol directo.
d_p	Diámetro de poro, nm.
d_{100}	Distancia interplanar en el plano (100), Å.
CDM	Descomposición catalítica de metano.
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.
e	Espesor de pared, Å.
EJ	Exa-Joule, $1EJ=1 \times 10^{18}$ J (unidades de energía).
$(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$	poli(óxido de etileno) ₂₀ poli(óxido de propileno) ₇₀ poli(óxido de etileno) ₂₀ .
F_{A_0}	Flujo molar de metano inicial, mol/l.
FDU-1	Fudan University N° 1 (material mesoporoso).
FID	Detector de ionización a la flama.
FSM	Folded Sheet Mesoporous (material mesoporoso).
G	Gas.
GC	Cromatógrafo de gases.
H/C	Hidrógeno/Carbono.
${}_1H^1$	Protio.
${}_1H^2$	Deuterio.
${}_1H^3$	Tritio.
H^+	Ión hidrógeno o protón.
H-C	Hidrocarburos.
HMS	Hexagonal Mesoporous Silice (material mesoporoso).
HPT	Transductor de alta presión.



ICDD	International Centre for Diffraction Data.
IUPAC	International Union Pure Applied Chemistry.
k	Constante de la velocidad de reacción, l/g·min.
KIT-1	Korea Advanced Institute of Science and Technology N° 1 (material mesoporoso).
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
L	Longitud del reactor, mm.
M1	Catalizador de Níquel soportado sobre SBA-15.
M2	Catalizador de Cobre soportado sobre SBA-15.
M3	Catalizador de Cobalto soportado sobre SBA-15.
M4	Catalizador de Manganeso soportado sobre SBA-15.
M5	Catalizador de Hierro soportado sobre SBA-15.
M6	Catalizador de Zinc soportado sobre SBA-15.
M7	Catalizador de Tungsteno soportado sobre SBA-15.
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido.
MWCNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple.
MCM-41	Mobil Composition of Matter N° 41 (material mesoporoso).
MCM-48	Mobil Composition of Matter N° 48 (material mesoporoso).
MCM-50	Mobil Composition of Matter N° 50 (material mesoporoso).
Mtoe	Millones de toneladas equivalentes de petróleo.
M^0	Estado metálico.
$M^{n+}O$	Óxido metálico con número de valencia n.
MSU-n	Michigan State University (material mesoporoso).
NO_x	Óxidos de nitrógeno.
O^{2-}	Ion peróxido.
OH^-	Ion hidroxilo.
P_0	Presión total inicial, atm.
P	Presión total final, atm.
P123	Copolímero tribloque Pluronic 123.
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico.
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico.
PEO	Unidades de óxido de poli-etileno.
PBR	Reactor de lecho fijo.
PM	Peso molecular, g/mol.
ppm	Partes por millón.
POX	Oxidación parcial.
PPO	Unidades de óxido de poli-propileno.
$-r_A$	Velocidad de reacción del metano, mmol/ g·min.



s	Sólido.
S	Sitio activo del catalizador.
SBA-15	Santa Bárbara Amorphous número 15.
S_{BET}	Área superficial utilizando el método B.E.T., m^2/g .
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
SMR	Reformado con vapor de agua del metano.
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido.
SO_x	Óxidos de azufre.
T_o	Temperatura inicial, K.
T_f	Temperatura final, K.
T_{max}	Temperatura máxima, $^{\circ}C$.
$T_{oper.}$	Temperatura de operación, $^{\circ}C$.
T_{rxn}	Temperatura de reacción, $^{\circ}C$.
t_{rxn}	Tiempo de reacción, min.
TPR	Reducción a temperatura programada.
TCD	Detector de conductividad térmica.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
TEOS	Tetraetil Orto -Silicato.
v	Flujo volumétrico final, l/min.
v_0	Flujo volumétrico inicial, l/min.
V_{imp}	Volumen de impregnación, mL/g.
V_p	Volumen de poro, cm^3/g .
wt%	Porcentaje en peso, %.
W	Peso del catalizador, mg.
WGS	Reacción de desplazamiento del gas de agua.
XRD	Difracción de rayos X.
X_A	Conversión del metano.
$X_{máx.}$	Conversión máxima, %.
y_{A_0}	Fracción molar inicial del metano.
λ	Longitud de onda, Å.
\emptyset	Diámetro interior del reactor, mm.
δ	Suma de coeficientes estequiométricos.
<	Menor que.
>	Mayor que.



LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.	13
2	Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno, el metano y la gasolina.	18
3	Comparación de los tipos de celdas de combustible en función del tipo de electrolito que utilizan.	21
4	Resultados de otros trabajos relacionados con la descomposición catalítica de metano.	36
5	Sales precursoras de los materiales sintetizados y su nomenclatura.	44
6	Porcentajes atómicos de los materiales sintetizados obtenidos por EDS.	61
7	Propiedades texturales de los materiales sintetizados.	85
8	Velocidades de reacción para los catalizadores M1 a M7.	102



LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Consumo mundial de energía primaria en el año 2011.	2
2	Distribución del consumo mundial de energía en 2011.	3
3	Emisiones mundiales de CO ₂ por sector en 2011.	5
4	Distribución del consumo de hidrógeno por sector.	16
5	Principio de operación de una celda de combustible de hidrógeno.	20
6	Procesos de producción de hidrógeno que requieren aporte de energía térmica.	23
7	Procesos de producción de hidrógeno que requieren aporte de energía eléctrica o solar.	24
8	Diagrama de flujo del proceso de descomposición catalítica de metano.	32
9	Fórmula química del Pluronic® 123 (P-123).	39
10	Mecanismo de síntesis del material mesoporoso tipo SBA-15.	40
11	Estructura hexagonal del material SBA-15 en el plano (100), donde d_p es el diámetro de poro y e es el espesor de pared.	41
12	Canales meso y microporosos que conforman el material tipo SBA-15.	41
13	Proceso de preparación de los catalizadores por impregnación incipiente.	45
14	Esquema del sistema de reacción para la descomposición catalítica de metano.	49
15	Reactor de acero en forma de “U” empleado en la evaluación catalítica.	50
16	Micrografías de SEM de la SBA-15.	54
17	Micrografías de SEM de la muestra M1.	55



18	Micrografías de SEM de la muestra M2.	56
19	Micrografías de SEM de la muestra M3.	56
20	Micrografías de SEM de la muestra M4.	57
21	Micrografías de SEM de la muestra M5.	58
22	Micrografías de SEM de la muestra M6.	58
23	Micrografías de SEM de la muestra M7.	59
24	Espectrograma típico obtenido mediante EDS de la muestra M1.	60
25	Patrón de difracción de rayos X de ángulos altos de la SBA-15.	62
26	Patrón de difracción de rayos X de ángulos bajos de la SBA-15.	62
27	Patrones de difracción de rayos X de la muestra M1 y de la SBA-15.	63
28	Patrones de difracción de rayos X de la muestra M2 y de la SBA-15.	64
29	Patrones de difracción de rayos X de la muestra M3 y de la SBA-15.	64
30	Patrones de difracción de rayos X de la muestra M4 y de la SBA-15.	65
31	Patrones de difracción de rayos X de la muestra M5 y de la SBA-15.	66
32	Patrones de difracción de rayos X de la muestra M6 y de la SBA-15.	67
33	Patrones de difracción de rayos X de la muestra M7 y de la SBA-15.	68
34	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la SBA-15.	69
35	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M1.	70
36	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M2.	71
37	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M3.	72
38	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M4.	74
39	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M5.	75



40	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M6.	76
41	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M7.	77
42	Termogramas TGA de los materiales sintetizados: a) SBA-15, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4, f) M5, g) M6, h) M7.	81
43	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados: a) SBA-15, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4, f) M5, g) M6, h) M7.	83
44	Perfiles de reducción a temperatura programada de los materiales sintetizados: a) SBA-15, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4, f) M5, g) M6, h) M7.	88
45	Perfiles de la actividad catalítica de la muestra M1 a diferentes temperaturas de reacción.	90
46	Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M2 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.	91
47	Perfil de la actividad catalítica de la muestra M2 a la temperatura de reacción de 700 °C.	92
48	Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M3 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.	93
49	Perfiles de la actividad catalítica de la muestra M3 a diferentes temperaturas de reacción.	94
50	Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M4 a: 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.	95
51	Perfil de la actividad catalítica de la muestra M4 a la temperatura de reacción de 700 °C.	96
52	Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M5 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.	97
53	Perfiles de la actividad catalítica de la muestra M5 a diferentes temperaturas de reacción.	98



54	Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M6 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.	99
55	Perfil de la actividad catalítica de la muestra M6 a la temperatura de reacción de 700 °C.	100
56	Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M7 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.	101
57	Perfil de la actividad catalítica de la muestra M7 a la temperatura de reacción de 700 °C.	102
58	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro del producto de reacción utilizando el catalizador M1.	104
59	Micrografías de TEM obtenidas en campo claro del producto de reacción utilizando el catalizador M3.	105



Objetivos Generales

- ✓ Sintetizar, caracterizar y evaluar una serie de catalizadores monometálicos utilizando como fase activa diferentes metales: Níquel, Cobre, Cobalto, Manganeso, Hierro, Zinc y Tungsteno, en la reacción de descomposición de metano, soportados en sílica hexagonal mesoporosa altamente ordenada con elevada área superficial.

Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar el soporte sílica hexagonal mesoporosa (SBA-15) por el método sol-gel, utilizando un copolímero de tres bloques como agente director de la estructura y tetra-etil ortosilicato como fuente de silicio.
- ✓ Caracterizar el material mesoporoso mediante las técnicas de: Microscopia electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), Difracción de rayos X (XRD), Microscopia electrónica de Transmisión (TEM), Análisis termogravimétrico (TGA), Fisisorción de N₂ y Reducción a temperatura programada (TPR).
- ✓ Sintetizar catalizadores monometálicos soportados: Ni/SBA-15, Cu/SBA-15, Co/SBA-15, Mn/SBA-15, Fe/SBA-15, Zn/SBA-15 y W/SBA-15, con una carga metálica de 0.0073 moles por el método de impregnación incipiente a partir de sus sales precursoras.
- ✓ Caracterizar los catalizadores soportados mediante las técnicas SEM, EDS, XRD, TEM, TGA, Fisisorción de N₂ y TPR.
- ✓ Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos soportados en la reacción de descomposición de metano empleando para ello un reactor de lecho fijo bajo ciertas condiciones de reacción.



RESUMEN

Debido a la disminución progresiva de las reservas de combustibles fósiles y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión, resulta necesario la búsqueda de combustibles alternativos. En este sentido, el H_2 se considera como alternativa prometedora, debido a que es un combustible limpio puesto que al combinarse con el oxígeno del aire sólo produce, como producto de combustión, vapor de agua. Sin embargo, el H_2 no se encuentra libre en la naturaleza, por lo que es necesario obtenerlo a partir de una fuente primaria.

La descomposición catalítica de metano (CDM) ha sido considerada como alternativa para la producción de hidrógeno. Presenta ciertas ventajas a los métodos tradicionales (SMR y POX), principalmente debido a que se produce hidrógeno libre de CO y CO_2 , además se obtiene un subproducto de gran valor agregado, materiales nanocarbonosos, que poseen excelente propiedades físicas y químicas; que tiene el potencial de emplearse en diferentes aplicaciones. La corriente de hidrógeno producido puede emplearse como combustibles para las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

En el presente trabajo, se sintetizaron siete catalizadores monometálicos de Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Zn y W; soportados sobre sílice hexagonal mesoporosa altamente ordenada (SBA-15). Para depositar la fase metálica en el soporte se utilizó el método de impregnación incipiente. Todos los materiales fueron caracterizados utilizando varias técnicas, tales como, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA), Adsorción-desorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada (TPR). Además, los materiales fueron evaluados en la reacción de descomposición de metano utilizando un reactor de lecho fijo en un intervalo de temperatura de 500–800 °C a presión atmosférica.

Los resultados obtenidos por XRD a ángulos bajos indicaron el arreglo ordenado de poros con geometría hexagonal de la SBA-15; mientras que a ángulos altos mostraron la naturaleza amorfa del soporte; las fases cristalinas identificadas tras



la impregnación fueron en casi todos los casos óxidos metálicos. Los termogramas obtenidos por TGA, en general mostraron que todos los materiales poseen buena estabilidad térmica a altas temperaturas. La morfología de los materiales se analizó por TEM, la cual permitió observar el arreglo hexagonal de poros de la SBA-15, además, las micrografías revelaron que tras la incorporación de las fases metálicas, el soporte no presentó cambios significativos en su mesoestructura.

Los ensayos catalíticos de los diferentes materiales mostraron actividad catalítica en mayor o menor grado de conversiones de metano; siendo el catalizador M1 el que presentó la mayor conversión con 40% a la temperatura de 700 °C, también se observó que este material que presentó la mejor estabilidad catalítica a la temperatura de 500 °C, al no presentar desactivación durante 13 horas de reacción. Se calcularon las velocidades de reacción, la cual exhibió el siguiente orden decreciente: $M1 > M5 > M3 > M7 > M2 > M4 > M6$. Además, los resultados del análisis del carbono producido como subproducto mediante la técnica de TEM, reveló que se obtuvieron nanofibras de carbono tipo “espina de pescado” sobre el catalizador M1; mientras que en el catalizador de M3 se observó la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple.

Palabras claves: Descomposición catalítica de metano, producción de hidrógeno, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, catalizadores monometálicos, SBA-15.



INTRODUCCIÓN

Se entiende por *energías primarias* a los recursos naturales disponibles de forma directa o indirecta para su uso energético, es decir, se les puede obtener directamente de la naturaleza o; después de someterlas a algún proceso de extracción, siempre y cuando no hayan sufrido ningún tipo de transformación física o química mediante la intervención humana. Este tipo de fuentes energéticas están subdivididas en dos grupos: a) *las fuentes renovables* como la biomasa, energía solar, energía eólica, etc. y; b) *las fuentes no renovables* como los combustibles fósiles (el petróleo, gas natural y carbón) y la energía nuclear [1, 2].

Las fuentes de *energías secundarias* o *portadores energéticos* son los productos resultantes de las transformaciones a partir de las fuentes de energía primaria. El proceso de transformación puede ser físico, químico o bioquímico modificando así sus características iniciales. Son fuente de energía secundaria la electricidad, los productos derivados del petróleo, el carbón mineral, el gas manufacturado y el hidrógeno [1, 2].

A lo largo de la historia, se ha observado que las fuentes energéticas han estado en constante evolución desde que el hombre apareció en la tierra; empleando como primera fuente de energía su propia fuerza física y la de algunos animales que domesticaban. Con el descubrimiento del fuego, el hombre comenzó a utilizar la energía de la combustión de la madera. Después, en los inicios de la Revolución Industrial entre la mitad de siglo XVIII y principios del siglo XIX el recurso energético empleado se basó en la utilización extensiva del carbón, que se impuso inicialmente como una fuente de energía térmica y, posteriormente, como una fuente de energía mecánica para el impulso de las máquinas de vapor, finalmente durante el siglo XX y hasta la actualidad vivimos en la época del petróleo [3–5].

Reportes de la Agencia Internacional de Energía muestran que en el año 2011 la demanda energética mundial de fuentes primarias fue de 13,113 Mtoe¹ (millones de

¹ Toe: Unidad de energía, su valor equivale a la energía liberada al quemar una tonelada de petróleo, 1 Toe = 41.88 GJ.



toneladas equivalentes de petróleo) y se estima que para el año 2035 se incrementará hasta en un tercio del consumo mundial actual, es decir, 17,483 Mtoe [6, 7].

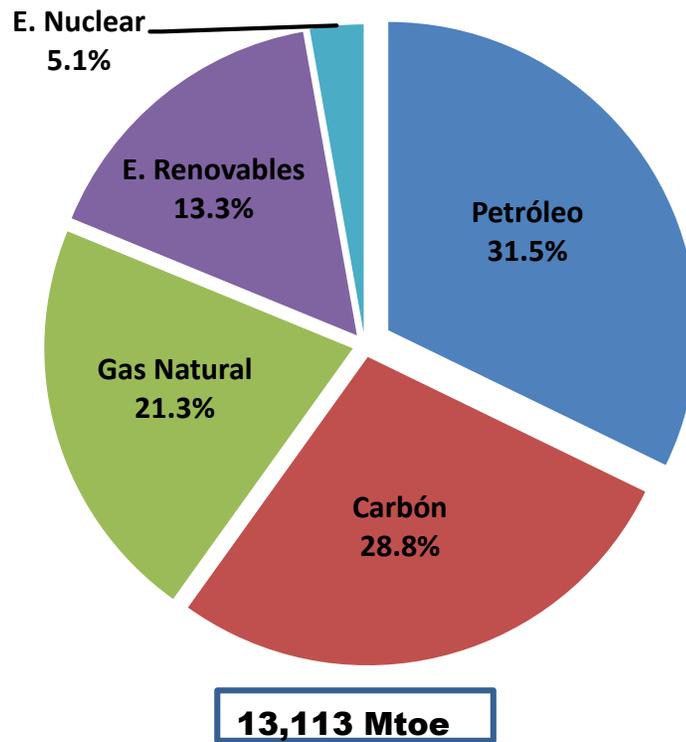


Figura 1.- Consumo mundial de energía primaria en el año 2011 [7, 8].

En la Figura 1 se muestran las proporciones que ocupan las distintas fuentes de energías primarias consumidas a nivel mundial durante el año 2011 [7, 8]. Se observa que sólo el 13% proviene de fuentes renovables, mientras que el carbón, el petróleo y gas natural cubren el 81% de la demanda energética mundial. Se puede concluir que, la demanda energética actual en el mundo se satisface principalmente por combustibles fósiles.

En cuanto a la distribución regional, los países altamente desarrollados e industrializados y los países en vías de desarrollo son los principales consumidores de energía, como Estados Unidos que, con sólo un 5% de la población mundial consume el 18.1% de la energía mundial, tal como se muestra en la Figura 2 [7, 9].

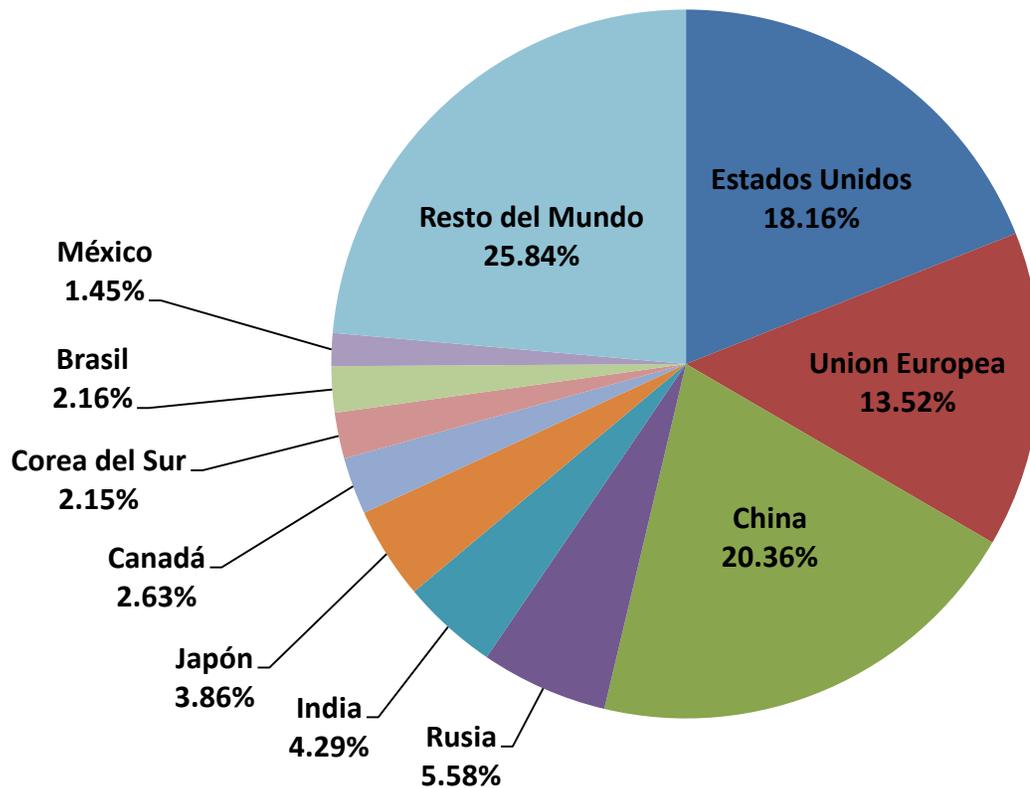


Figura 2.- Distribución del consumo mundial de energía en 2011 [7,9].

El uso desmedido que se tiene hacia los combustibles fósiles tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. En el aspecto económico cabe destacar que las reservas de estos combustibles no se encuentran de manera natural en cualquier parte de la tierra y consecuentemente es un recurso limitado a ciertas zonas geográficas (los países de Medio Oriente controlan el 65% de las reservas mundiales de petróleo, las reservas mundiales de gas natural están concentradas en Rusia con el 72%), gobernada por factores esencialmente políticos, lo que conduce a precios poco constantes y con tendencia a la alza. Por otro lado, en cuanto a la cantidad disponible de combustibles fósiles se han hecho estimaciones basados en datos estadísticos y se calcula que las reservas de petróleo únicamente garantiza al ritmo de producción actual durante aproximadamente ~40 años, la del Gas Natural ~60 años y las de Carbón de ~200 años. Aunque estas cifras pueden modificarse, esto nos



indica que los combustibles fósiles son finitos, y que al ritmo actual de consumo, los llevará pronto a su agotamiento [10–12].

Otro de los problemas que presentan los combustibles fósiles, es que tiene efectos nocivos sobre el ambiente, desde su extracción, transporte y, en particular su combustión; y debido a este último ponen en riesgo nuestra salud. En el planeta tierra, la temperatura en la superficie terrestre está dada por un equilibrio, que se produce entre la energía radiante proveniente del sol, una parte es reflejada hacia el espacio, mientras que otra parte es absorbida por la tierra, los gases de efecto invernadero presentes en la atmosfera son los responsables de absorber parte de esa radiación, la presencia de estos gases evita que nuestro planeta sea un lugar frío. En cuanto a los gases que se le consideran de efecto invernadero son principalmente CO_2 , SO_x , NO_x y C_mH_n , que son los productos de combustión de los combustibles fósiles, esto ha provocado un aumento en la acumulación de dichos gases en la atmosfera y esto a su vez ha generado un desequilibrio, provocando que menos radiación escape de la superficie terrestre y por tanto aumentado la temperatura global del planeta como ocurre en un invernadero [5, 10, 13].

Las emisiones de CO_2 representan el 65% del total de los gases de efecto invernadero proveniente principalmente, como ya se mencionó anteriormente, de la combustión de combustibles fósiles. Las emisiones mundiales de CO_2 en el año 2011 se estimó en 31,342 millones de toneladas, de las cuales el 44% fueron emitidos por la combustión de carbón, 35.3% del petróleo y 20.2% del gas natural. Dos sectores producen aproximadamente dos tercios de las emisiones mundiales de CO_2 que son el sector energético (generación de electricidad y calor) y del transporte. Se estima que las emisiones globales se incrementaran hasta alcanzar 37,200 millones de toneladas de CO_2 para el año 2035. El sector energético es el mayor productor y el responsable del 42% de las emisiones mundiales de CO_2 como se muestra en la figura 3 [7, 14].

El uso de los derivados del petróleo como combustible principal no es la mejor opción a mediano y largo plazo, además es imposible predecir con exactitud cuándo se agotaran, por lo que resulta necesario la búsqueda de alternativas energéticas, cuyo uso cause menos daño ambiental y que a su vez esté disponible en grandes



cantidades. Una alternativa prometedora es el hidrógeno, debido a que es un combustible abundante y limpio, puesto que, cuando se combina con el oxígeno del aire libera energía almacenada en el enlace H–H, generando solamente vapor de agua como producto de combustión.

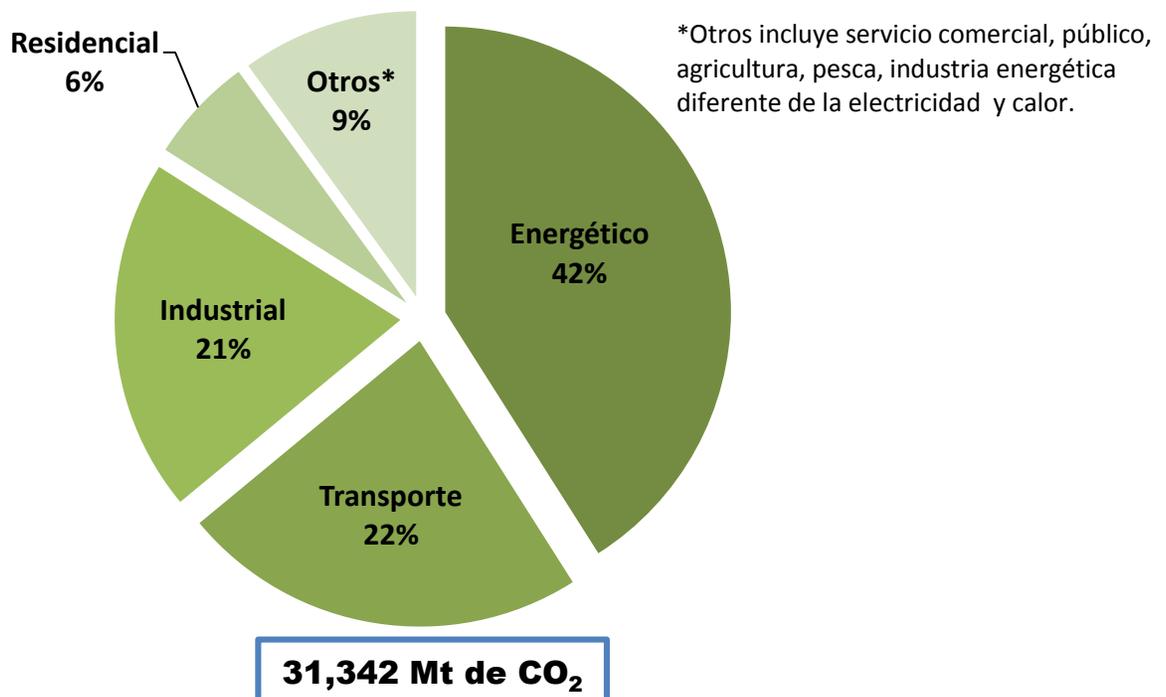


Figura 3.- Emisiones mundiales de CO₂ por sector en 2011 [7, 14].

Sin embargo, hay que destacar que el hidrógeno *no es una fuente de energía primaria*, sino un portador de energía o *un vector energético* tal como lo es la gasolina, diesel y la electricidad por mencionar algunos ejemplos, constituye un medio de transmisión de la energía desde las fuentes primarias hasta los usuarios [2, 3]. Puesto que el hidrógeno no se encuentra en forma abundante en la naturaleza, es necesario obtenerlo a partir de una fuente primaria, en este sentido, en los últimos años se están realizando investigaciones para lograr que una obtención eficiente de hidrógeno pueda competir en los costos de producción con los combustibles basados en carbono.

En años recientes, la descomposición catalítica de metano ha generado interés de los investigadores y se han considerado como una alternativa a los procesos tradicionales (Reformado de metano y Oxidación Parcial) para la producción de



hidrógeno, ya que mediante este proceso se obtiene hidrógeno libre de CO y CO₂, que puede ser utilizado como combustible directamente en celdas de combustible de intercambio protónico. Además de hidrógeno, se obtiene como subproducto un material de alto valor comercial como son los materiales nanocarbonosos, que poseen excelentes propiedades físicas y químicas, y tiene un gran potencial de aplicaciones. En este trabajo se sintetizaron siete catalizadores con fases metálicas de Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Zn y W, cada uno de ellos soportado en sílica hexagonal mesoporosa altamente ordenada (SBA-15). Todos los catalizadores fueron identificados y caracterizados con la finalidad de conocer sus propiedades fisicoquímicas, así como su actividad catalítica en la reacción de descomposición del metano.

Esta tesis está dividido en cuatro capítulos:

En el **capítulo I** se describe los fundamentos teóricos en los que se basa la investigación, se hace mención de las propiedades del hidrógeno como combustible, los métodos de producción y los catalizadores empleados en la descomposición catalítica de metano.

El **capítulo II** se presenta la metodología de preparación de los materiales, es decir, la síntesis del soporte y los materiales soportados, también se muestran las técnicas de caracterización empleadas para determinar sus propiedades fisicoquímicas y su evaluación catalítica.

En el **capítulo III** se analiza los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los materiales, así como las evaluaciones realizadas para los diferentes catalizadores en la reacción de descomposición de metano.

El **capítulo IV** se muestra las conclusiones obtenidas a partir del análisis de los resultados.



Capítulo 1

ANTECEDENTES



El consumo energético mundial se ha incrementado exponencialmente desde los inicios de la revolución industrial, este incremento está casi directamente relacionado como resultado de la industrialización, principalmente de los países desarrollados y en el aumento en la población mundial. En la actualidad, la mayor parte de la energía requerida a nivel mundial es producida por la combustión de combustibles fósiles (gas natural, petróleo, carbón, etc.) que se han convertido en una parte esencial e integral de nuestra civilización moderna [15].

Esta dependencia que se tiene hacia los combustibles fósiles ha dado lugar a emisiones contaminantes provocando una grave degradación del ambiente y ha puesto de manifiesto a la población mundial (humano, animales, plantas y todas las formas de vida en la tierra) los peligros y riesgos creados por el uso extensivo de los combustibles fósiles. Debido a lo anterior, en los últimos años los investigadores se han dado a la tarea de buscar otras opciones energéticas, las llamadas *energías alternativas*, que sean amigables con el ambiente, inagotables y mejor distribuidos; sin embargo presentan inconvenientes importantes: producción intermitente y/o alejada de los centros de consumo, no son almacenables ni transportables como tales. Todo esto hace necesario el desarrollo de un portador de energía o vector energético que permita conectar los centros de producción de las energías alternativas con los de consumo, propiciando su utilización masiva [16].

Actualmente la electricidad es el principal vector energético, por su eficiencia y versatilidad. Además, teóricamente puede satisfacer los servicios de energía más comunes, como son la generación de calor y el transporte. Sin embargo en algunas aplicaciones, un combustible sería más conveniente, por ejemplo en el transporte aéreo, transporte terrestre, etc. Por otra parte, la electricidad no es totalmente adecuada para el almacenamiento a gran escala y/o transmisión a grandes distancias; es por ello que por sí sola no podría ser el medio energético del futuro. Existen varios candidatos para complementar a la electricidad: gasolina sintética, gas natural sintético, metanol, etanol e hidrógeno, entre otros. La opción seleccionada deberá cumplir las siguientes condiciones [17]:

- Apropriada para el transporte.



- Amigable con el ambiente.
- Segura.
- Versátil, es decir, poder convertirse con facilidad a otras forma de energía.
- Altamente eficiente.
- Económico (bajo costo).

El hidrógeno cumple con casi todos los requisitos, y es por ello que es considerado como el combustible del futuro, además de exhibir una gran sinergia con la electricidad [18–21].

1.1 Historia del hidrógeno

En la edad media, el famoso médico y alquimista Teofrasto Von Hohenheim conocido como Paracelso (1493–1541) se cree que fue el primero en producir hidrógeno, cuando disolvió hierro en ácido sulfúrico. "Aire que emerge y estalla como el viento" frase famosa que expresó debido a su descubrimiento. Paracelso no pudo concluir que el hidrógeno era un combustible. Turquet de Mayeme (1573–1655) observó la combustión del hidrógeno después de haber mezclado ácido sulfúrico con hierro, fenómeno que fue redescubierto por el químico francés Nicolas Lemery (1654-1715), quien describió la combustión del gas como "fulminación violenta y radiante", sin embargo no tenía idea de que ese gas era un elemento, creía que era una especie de azufre combustible [22].

Roberto Boyle (1627–1691), químico y físico inglés quien estudiaba gases o "aire facticio" como él los llamaba, obtuvo hidrógeno a partir de una solución de ácido sulfúrico con hierro. Boyle no observó diferencias significativas de estos gases con el aire común, los describió como aire con diferentes características, una opinión compartida por muchos químicos de esa época [22].

Henry Cavendish (1731–1810) un químico y físico inglés, fue el primero en descubrir y describir algunas propiedades del hidrógeno. Sin embargo, Cavendish no le dio el nombre de hidrógeno a este elemento. Partiendo de las investigaciones del "aire facticio", descubrió que había dos tipos: "aire fijo" (CO₂) y "aire inflamable" (H₂). Al describir estos resultados en su primer artículo científico, el cual fue presentado en



la Real Sociedad de Londres en 1766, Cavendish dio lecturas precisas del peso específico y densidad de ambos gases. Comprobó que el “aire inflamable” era la misma sustancia a pesar de que se derivaban de diferentes ácidos y metales, también asumía erróneamente que el “aire inflamable” era un componente liberado por los metales [22].

Cavendish también demostró que la mezcla de “aire inflamable” con aire aplicando una chispa eléctrica producía agua y residuos del aire. En otro experimento, quemó “aire inflamable” con oxígeno puro, en las relaciones correctas y obtuvo solamente agua, este experimento le permitió posteriormente descubrir que el agua está compuesta por hidrógeno y oxígeno [23].

El químico francés Antoine Laurent Lavoisier había estudiado durante algún tiempo la naturaleza del “aire inflamable”, que había obtenido de la disolución de metales en ácido. Lavoisier esperaba obtener ácido de la combustión del “aire inflamable”, pero no obtuvo los resultados esperados. En 1773, Lavoisier logró repetir con éxito el experimento de Cavendish, los resultados obtenidos de esta prueba le permitieron demostrar que el agua era una combinación de oxígeno y “aire inflamable”, al que bautizó con el nombre de hidrógeno, cuyo nombre se deriva del griego *hydro* y *genos* que significa “generador de agua” [24, 25].

1.2 Economía del hidrógeno

El primer organismo que utilizó la expresión “economía del hidrógeno” fue General Motors en 1970. Básicamente plantea la modificación total del modelo energético actual basado en combustibles fósiles, al remplazarlos por el hidrógeno producido a partir de recursos autóctonos, de forma económica y amigable con ambiente [26, 27].

La tendencia hacia la “descarbonización” de la energía, apunta a la utilización cada vez menor de carbón y más hidrógeno. El término “descarbonización” es un término que emplean los científicos para referirse a la progresiva sustitución de los átomos de carbono por otros de hidrógeno con cada fuente nueva de energía. La madera (primer combustible empleado) tiene la proporción más alta de carbonos en relación con el hidrógeno, entre tres a diez átomos de carbono por cada átomo de



hidrógeno (C:H, 3–10:1); el carbón (Revolución Industrial) posee alrededor de uno o dos átomos de carbono por uno de hidrógeno (C:H, 1–2:1); el petróleo (siglo XX) contiene un átomo de carbono por cada dos átomos de hidrógeno (C:H, 1:2), mientras que el gas natural sólo tiene un átomo de carbono por cada cuatro átomos de hidrógeno (C:H, 1:4). Siguiendo esta tendencia es claro que el hidrógeno se utilizará libre de carbono. Paralelamente el proceso de descarbonización ha llevado consigo una reducción de CO₂ y una disminución en la densidad del combustible (pasando de sólido a líquido y acabando en gases) [26, 27].

Las aplicaciones significativas del hidrógeno datan de los años veinte y treinta del siglo pasado comenzó a ser usado como combustibles para la aviación, los ingenieros alemanes lo empleaban como combustible secundario de los dirigibles (zeppelin), posteriormente entre los años treinta y cuarenta era utilizado como combustible experimental para automóviles, camiones, locomotoras e incluso submarinos y torpedos silenciosos. Pero su valor como combustible prácticamente se ignoró hasta después de la segunda guerra mundial, a pesar de los primeros éxitos obtenidos experimentalmente. Hasta la crisis del petróleo de 1973, los científicos, ingenieros y líderes políticos no decidieron dar una segunda oportunidad al hidrógeno como forma genérica de energía, no obstante en los años siguientes, el gobierno de los Estados Unidos y de otros países aportaron pequeñas cantidades de dinero público en investigaciones relacionadas con el hidrógeno. Sin embargo, en los años ochenta cuando la crisis comenzó a diluirse y el precio del petróleo volvió a caer en los mercados mundiales, las inversiones gubernamentales en investigaciones relacionadas al hidrógeno descendieron de forma significativa [22, 26].

El interés por el hidrógeno volvió a ganar fuerza en los años noventa, con la publicación de una serie de estudios e informes alarmantes según las cuales el aumento de las emisiones de CO₂ derivadas de la combustión de combustibles fósiles estaba teniendo como resultado un calentamiento del planeta. Cada vez eran más los científicos que planteaban la posibilidad de realizar una transición de los combustibles basados en hidrocarburos al hidrógeno, como forma de responder al calentamiento global [26].



A partir de 1990 se ha desarrollado programas de investigación experimental tanto en el sector académico como el comercial promoviendo el uso del hidrógeno como combustible para transporte, tanto en motores de combustión interna y mediante celdas de combustibles. Desde 1999 Islandia apuesta firmemente por tener una economía de hidrógeno en 20 años, su plan es comenzar con el transporte para luego pasar a la producción eléctrica y de calor, hasta llegar a exportar hidrógeno a la unión europea. Hawái tiene planeado objetivos similares, pretendiendo exportar sus excedentes a California [26, 27].

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implementación del hidrógeno no es inmediato, requiere afrontar retos tecnológicos, económicos, políticos y sociales. Los desafíos que se afrontan actualmente son principalmente temas relacionado a la producción, almacenamiento y seguridad [28].

1.3 Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, constituye el 75% de la masa del universo y el 90% en número de átomos de la materia conocida [18, 29]. Además, en nuestro sistema solar es el principal constituyente del sol y de los principales planetas gaseosos, tales como Júpiter, Saturno y Urano; en el espacio exterior, el hidrógeno está presente en estado de plasma.

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica, con el símbolo químico H, con número atómico 1, es un elemento no metálico que pertenece al grupo 1A con una masa atómica de 1.00794 u.m.a. En condiciones normales de presión y temperatura es un gas incoloro, inodoro e insípido [29, 30].

El átomo de hidrógeno consta de un protón en el núcleo y un solo electrón, este arreglo atómico de un solo electrón orbitando alrededor del núcleo es altamente reactivo, por esta razón, es capaz de formar enlaces covalentes con otros átomos de hidrógeno para formar una molécula diatómica estable (energía de disociación de 436.22 kJ/mol) [23, 31].

Existen 3 isótopos del hidrógeno [32, 33]:



- ${}^1\text{H}^1$, conocido como protio, de masa 1, es el isótopo más común del hidrógeno con una abundancia de más del 99.98 %.
- ${}^1\text{H}^2$ (también representado como ${}^1\text{D}^2$) isótopo estable del hidrógeno, conocido como deuterio, de masa 2, cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón. El deuterio representa el 0.0026% fracción molar del hidrógeno presente en la tierra, encontrándose las menores concentraciones en el hidrógeno gaseoso y las mayores (0.015% o 150 ppm) en aguas oceánicas.
- ${}^1\text{H}^3$ (también representado como ${}^1\text{D}^3$) isótopo radioactivo, se conoce como tritio y contiene un protón y dos neutrones en su núcleo. Pequeñas cantidades de tritio se encuentra en la naturaleza producido naturalmente por la acción de rayos cósmicos sobre los gases atmosféricos, pero puede producirse artificialmente por medio de reacciones nucleares.

El hidrógeno tiene un punto de ebullición de $-252.9\text{ }^\circ\text{C}$ a presión atmosférica y su densidad (0.085 kg/m^3 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm) es aproximadamente 14 veces menor que la densidad del aire. En estado líquido, es incoloro y no corrosivo con una densidad de 70.8 kg/m^3 a $-252.9\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm y su coeficiente de expansión térmica del estado líquido al gaseoso es 23.4 veces mayor que la del agua. Este dato se debe tener presente a la hora de diseñar sistemas de depósitos para el hidrógeno en estado líquido [34]. En la tabla 1 se muestran las principales propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno [29, 30, 35, 36].

Propiedad	Valor
<i>Hidrógeno atómico</i>	H
Número atómico	1
Masa atómica	1.00794 u.m.a
Estados de oxidación	+1, -1
Electronegatividad	2.1(escala Pauling)
Energía de ionización	1 ^{ra} : 1312.0 kJ/mol
Radio atómico (radio de Bohr)	52.9 pm



Radio Van der Waals	120 pm
<i>Hidrógeno molecular</i>	H ₂
Radio covalente	37 pm
Masa molecular	2.01588 u.m.a
Distancia de enlace	7.416 Å
Punto de fusión a 1 atm	-259.1 °C
Punto de ebullición a 1 atm	-252.9 °C
Densidad a 1 atm y 0 °C	0.085 kg/m ³
Densidad a 1 atm y -252.9 °C	70.8 kg/m ³
Temperatura crítica	-239.91 °C
Presión crítica	12.98 atm
Densidad crítica	31 kg/m ³
Presión de vapor a -250.15 °C	0.0021 atm
Coeficiente de difusión en el aire	0.61 cm ² /s
Densidad relativa (aire=1)	0.0695
Calor de fusión	58.68 J/mol
Calor de vaporización	449.36 J/mol
Calor específico a presión constante	28.82 J/mol·K
Calor específico a volumen constante	20.40 J/mol·K
Temperatura de autoignición	585 °C
Energía de disociación de enlace (25 °C)	436.22 kJ/mol
Velocidad del sonido a 25 °C	1,270 m/s
Conductividad térmica	0.1815 W/m·K
Coeficiente de expansión térmica a 20 °C	0.00366 K ⁻¹
Constante dieléctrica a 0 °C	1.00026
Viscosidad dinámica a 0 °C	8.9·10 ⁻⁵ g/cm·s
Tensión superficial a -254.5 °C	2.438·10 ⁻³ N/m
Solubilidad en agua a 1 atm y 25 °C	0.019 m ³ /m ³
Calor de combustión	-241.98 kJ/mol
Punto de Inflamabilidad	-18.15 °C
Sobrepresión de la detonación	1,470 kPa
Velocidad ascensional a 1 atm y 0 °C	1.2 – 9 cm/s
Velocidad de difusión en el aire a 1 atm y 0 °C	2 cm/s
Flujo de calor emitido	1.53·10 ⁻² kJ/cm ² ·s
Límite de oxígeno	5% vol.



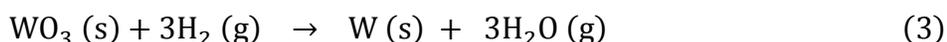
El hidrógeno es poco soluble en líquidos y bastante soluble en metales y es el elemento con mayor capacidad de difusión [33, 37].

A temperaturas ordinarias el hidrógeno es una sustancia poco reactiva, a menos que sea activado; por ejemplo, por medio de un catalizador adecuado. Entre sus principales propiedades químicas se puede mencionar que, no se descompone cuando se comprime o calienta, como sucede con el acetileno, por ejemplo. Cabe recordar que los átomos de hidrógeno reaccionan entre sí y también lo hacen con otros elementos a excepción de los gases nobles [34, 37]. A continuación se describirán algunos ejemplos de la reactividad del hidrógeno con otras sustancias:

El hidrógeno reacciona con metales para producir hidruros metálicos [23].

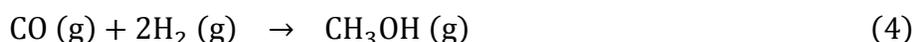


El hidrógeno reacciona con muchos óxidos metálicos para formar agua y su respectivo metal [23].



Algunas de estas reacciones son empleadas en la metalurgia, por ejemplo, en la producción comercial de tungsteno metálico [23].

CO e H₂ reaccionan a alta temperatura en presencia de un catalizador para producir metanol [23]:



El hidrógeno reacciona con el nitrógeno a altas presiones (300–1000 atm) y altas temperaturas (400–600 °C), en presencia de un catalizador para formar amoníaco [23]



A temperaturas muy elevadas es muy reactivo, el hidrógeno molecular se disocia en átomos libres. El hidrógeno atómico es un agente reductor muy poderoso aún a temperatura ambiente, produce con el oxígeno el peróxido de hidrógeno, H₂O₂ [37].

1.4 Principales aplicaciones del hidrógeno

Los principales sectores de consumo de hidrógeno se muestran en la figura 4 [38]. El hidrógeno se utiliza principalmente en la producción de amoníaco, refinación del petróleo y en la síntesis de metanol. También es utilizado por la NASA como combustible de los transbordadores espaciales [39].

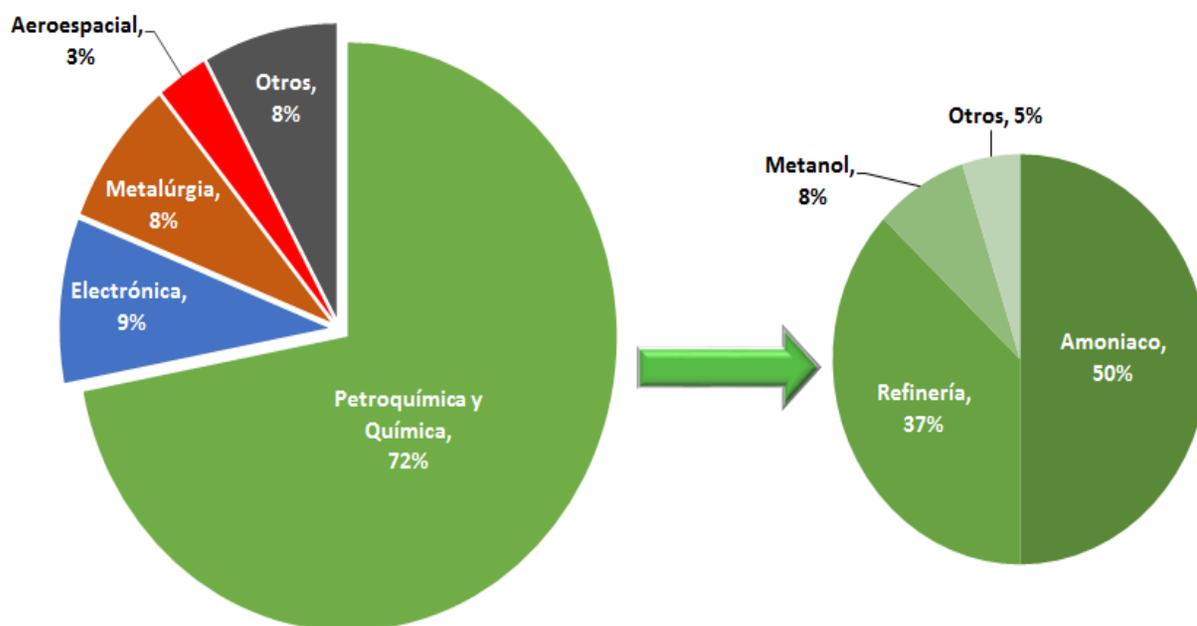


Figura 4.- Distribución del consumo de hidrógeno por sector.

A continuación, se resume de manera general las principales aplicaciones del hidrógeno [38, 40—42]:

1.4.1 Industriales

- **Refinación del petróleo:** Los procesos de hidrogenación en las refinerías tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas. También es posible eliminar elementos indeseables como azufre, nitrógeno y metales, con objetivo de cumplir las estrictas legislaciones en la formulación de los distintos productos de la refinería.



- **Síntesis inorgánica:** El hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo, la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc. Sin embargo, gran parte de la producción del hidrógeno se destina, junto con el nitrógeno, a la síntesis de amoníaco, que posteriormente se emplea en la obtención de sales de amonio para fertilizantes, ácido nítrico, nitratos, explosivos, etc.

- **Síntesis orgánica:** En química orgánica el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios. Se destaca la utilización del gas de síntesis, que es una mezcla formada principalmente por CO y H₂, para la obtención de muchos productos químicos, principalmente metanol, pero también oxoalcoholes, isocianatos, ácido acético, acetatos, combustibles sintéticos, etc.

- **Otros:** El hidrógeno es materia prima o interviene en los procesos de producción de otros productos químicos de uso cotidiano como los son, los detergentes, materiales poliméricos, productos intermedios del sector textil, industria farmacéutica, química fina, etc.

- **Industria electrónica:** El hidrógeno se usa para la fabricación de ciertos componentes electrónicos, por ejemplo, en la producción de semiconductores dopados, donde en una matriz de silicio se deposita una pequeña cantidad de elementos (Si, As, Ge, etc) mezclados en una corriente de hidrógeno de elevada pureza.

- **Industria metalúrgica:** Se emplea hidrógeno en este sector para obtener atmósferas anti-oxidantes, necesarias para ciertos procesos o para tratamientos térmicos. Se emplea como agente reductor para la producción de hierro (reducción directa del mineral) y en procesos de producción de otros metales no-férricos, como el cobre, níquel, cobalto, molibdeno, uranio, etc. Además, es habitual añadir diferentes proporciones de hidrógeno a las corrientes gaseosas empleadas en diferentes



procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales (atomización) y tratamientos en atmosferas especiales (templado, sinterización, fusión, etc.).

- **Otras industrias:** En la industrial del vidrio se utiliza para el pulido térmico, dando lugar a un acabado superficial excepcional. En la industria agroalimentaria, el hidrógeno es utilizado para modificar las propiedades de las grasas, aceites y ácidos grasos, tales como, puntos de fusión, estabilidad química y disminución del color y olor.

1.4.2 Energéticos

Como se mencionó anteriormente, la importancia que el hidrógeno ha ganado durante los últimos años es debido a su utilización como combustible [38, 41]. En la tabla 2 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas del hidrógeno comparado con el metano y la gasolina.

Tabla 2.- Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno, el metano y la gasolina [33, 35, 40, 43].

Propiedades	Hidrógeno	Metano	Gasolina
Densidad del gas, kg/m ³	0.085	0.65	4.4
Calor de vaporización, kJ/kg	446	510	368
Poder calorífico inferior, MJ/kg	120	50	44
Energía mínima de ignición, mJ	0.02	0.29	0.24
Coeficiente de difusión en el aire, cm ² /s	0.61	0.16	0.05
Temperatura de autoignición, °C	585	540	228 – 501
Temperatura de la flama, °C	2045	1875	2200
Límite de ignición en el aire, %vol.	4–75	5.3–15	1–7.6
Límite de detonación en el aire, %vol.	13–65	6.3–13.5	1.1–3.3
Velocidad de combustión en el aire, m/s	2.65–3.46	0.37–0.45	0.37–0.43
Velocidad de detonación, km/s	1.48–2.15	1.39–1.64	1.4–1.7
Energía de explosión, kg TNT/m ³	2.02	7.03	44.22
Energía térmica radiada, %	17–25	23–33	33–43
Toxicidad	no	no	sí



De la tabla anterior se observa que el hidrógeno contiene un alto contenido energético, 120 MJ/kg, comparado con 50 MJ/kg del metano y 44 MJ/kg de la gasolina. La concentración de hidrógeno requerida para su combustión en el aire es cuatro veces más que la gasolina; cuando la concentración del hidrógeno está por debajo del 4%, y por encima del 75%, no ocurrirá combustión, en tanto que, la concentración de la gasolina de sólo 1% es inflamable en el aire. También, el hidrógeno tiene una alta temperatura de ignición de 585 °C comparado con la baja temperatura de ignición de la gasolina con solo 228 °C. Además, se ha de señalar que el hidrógeno es amigable con el ambiente, produciendo vapor de agua como único residuo, comparado con otros combustibles como la gasolina que producen residuos tóxicos. Su alta relación energía/peso y subproductos nocivos, son los principales factores en la industria automotriz que hacen que el hidrógeno sea el combustible del futuro [23, 44].

Basados en las propiedades fisicoquímicas del hidrogeno y elevado contenido energético comparado con otras sustancias (metano y gasolina), existen dos posibles aplicaciones del hidrógeno como combustible, el cual se describe brevemente a continuación [42]:

- **Motores de combustión:** Esta aplicación se emplea tradicionalmente en la industria aeroespacial, como combustibles de los vehículos espaciales, suministro de energía para los ordenadores y sistemas de soporte en el espacio. Así, los programas espaciales son los mayores consumidores de hidrógeno líquido, habiendo adquirido experiencia en su manejo, que puede ser la base de futuros desarrollos en otros campos. Esta opción es también viable para transportación, de hecho, se han realizado investigaciones que se centran tanto en motores de combustión externa como interna, para vehículos de transporte terrestre, aéreos y marítimos. El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que ha recibido mucho interés, debido a que estos son 20% más eficaces que los motores que emplean gasolina, esto se debe a las características del hidrógeno: su elevada coeficiente de difusión, amplio intervalo de inflamabilidad y su relativa alta temperatura de autoignición.

- **Celdas de combustibles:** Específicamente, la celda de combustible de hidrógeno, son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química almacenada en el enlace H—H de la molécula de hidrógeno, en energía eléctrica, calor y vapor de agua. A diferencia de una pila o batería eléctrica, en la que hay una cantidad limitada de reactivos que se van consumiendo hasta agotarse y que, por tanto, no puede proporcionar energía de forma continua; una celda de combustible funcionara siempre y cuando se le suministre un combustible y el oxidante desde el exterior. El dispositivo es conceptualmente simple; una celda está formada por dos electrodos separados por un electrolito que permite el paso de iones pero no de electrones. En el electrodo negativo (ánodo) tiene lugar la oxidación del combustible y en el polo positivo (cátodo) la reducción del oxígeno del aire.

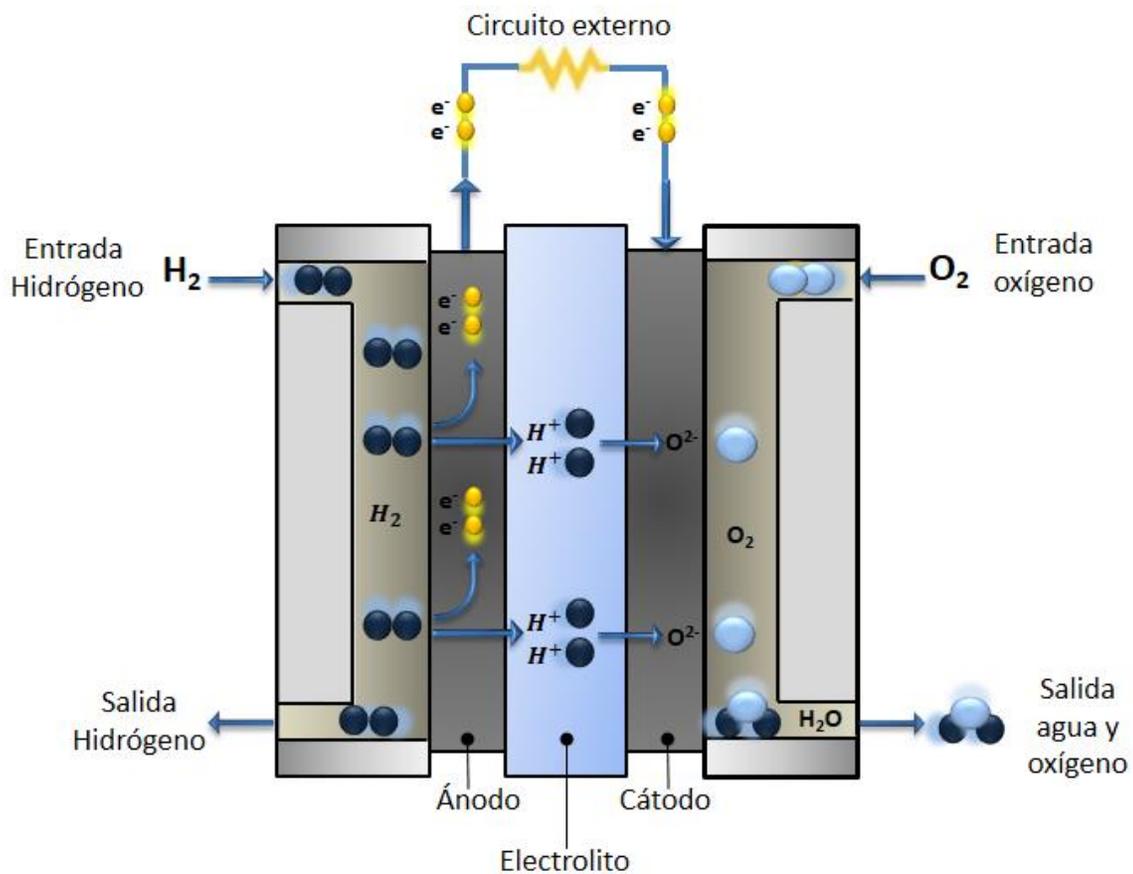
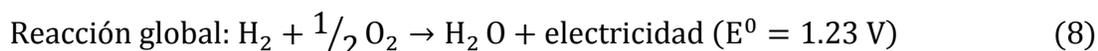
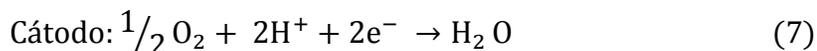


Figura 5.- Principio de operación de una celda de combustible de hidrógeno.



En la figura 5 se muestra un esquema del funcionamiento de una celda de combustible. Las reacciones que tienen lugar son las que se indican a continuación:



Es importante mencionar que la celda de combustible de hidrógeno no es la única existe, sino más bien, consiste en una familia de tecnologías, que emplean distintos combustibles y electrolitos. La forma más común de clasificarlos es de acuerdo al tipo de electrolito que utilizan. En la tabla 3 se muestran a manera de resumen las diferentes celdas de combustibles existentes y su comparación entre ellas.

Tabla 3.- Comparación de los tipos de celdas de combustible en función del tipo de electrolito que utilizan.

<i>Celda de combustible</i>	<i>Electrolito, ion conductor</i>	<i>T_{oper.}, (°C)</i>	<i>Densidad de potencia</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>	<i>Aplicaciones</i>
Membrana polimérica, PEMFC	<i>Polímero, H⁺</i>	60–100	<i>Alta</i>	Inicio rápido; potencia /peso favorable; baja T; corrosión y problemas de manipuleo reducidos.	<i>Uso de Pt; se contamina con CO; no es durable; no opera a T > a la T de deshidratación; velocidad de reacciones lenta.</i>	Transporte, servicios eléctricos, hasta 500 kW.
Ácido fosfórico, PAFC	<i>H₃PO₄, H⁺</i>	160–200	<i>Media</i>	Tecnología madura; >200 unidades en uso; tolera las impurezas en el combustible H ₂	<i>Catalizador de Pt; costo elevado; grande y pesada; baja eficiencia (37 al 42%).</i>	Transporte, servicios eléctricos, hasta 10 MW.
Metanol directo, DMFC	<i>Polímero, H⁺</i>	60–100	<i>Media</i>	Alimentada con metanol; pocos problemas de almacenamiento	<i>Catalizador de Pt; genera carbono; baja eficiencia.</i>	Aplicaciones portátiles, <10 kW.
Alcalina, AFC	<i>KOH, OH⁻</i>	70–100	<i>Alta</i>	Tecnología madura; operación estable por más de 8000 horas; alta eficiencia (60%).	<i>No tolera el CO₂.</i>	Aplicaciones militares, espaciales y submarinas, hasta 100 kW.



Carbonato fundido, MCFC	$Li_2CO_3/K_2CO_3, CO_3^{2-}$	600–1000	Baja	Metales preciosos no necesarios como catalizadores; resistente a impurezas; reformador externo no necesario; alta eficiencia (60%).	No es durable; alta T y electrolito corrosivo, necesita CO_2 para reciclarse.	Genera calor y electricidad, hasta 100 MW.
Óxidos sólidos, SOFC	ZrO_2 (con adiciones de itrio), O^{2-}	600–1000	Media a alta	Metales preciosos no necesarios; resiste impurezas; mayor tolerancia al sulfuro; otros combustibles (incluyendo CO); el electrolito sólido reduce la corrosión; alta eficiencia (50 a 60%).	No es durable; inicio lento; requiere protección térmica.	Servicios eléctricos, hasta 100 MW.

No obstante, el hidrógeno puro, se presenta en forma de moléculas diatómicas (H_2) es muy escaso en la Tierra, es sólo un 0.00005% (0.5 ppm) en volumen del aire, esto es debido a que la fuerza gravitacional de la tierra no es lo suficientemente fuerte para retener moléculas muy ligeras [29, 30, 45]. Sin embargo, se encuentra en forma combinada con otros elementos químicos, a causa de su alta reactividad, formando una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos, moléculas como el agua, hidrocarburos, proteínas, ácidos, etc. [29, 35, 40].

1.5 Producción de hidrógeno

Actualmente la producción mundial de hidrógeno es aproximadamente 50 millones de toneladas que representan un valor energético de 6 EJ o 130 Mtoe, el cual sólo corresponde al 1.5% de la producción mundial de energía primaria [30, 40, 46]. Resulta evidente, por tanto, que si se desea alcanzar un escenario de economía del hidrógeno es preciso producirlo de manera masiva para poder garantizar el abastecimiento energético.

Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno, al no encontrarse libre en la naturaleza, no es realmente una fuente de energía sino un vector energético. Por ello, resulta esencial el desarrollo de procesos y tecnologías que permitan su obtención.

Afortunadamente, el hidrógeno puede obtenerse a partir de diferentes materias primas así como empleando todo una variedad de tecnologías de proceso.

Existen tres puntos que se debe tomar en cuenta en la producción de hidrógeno y estos son [35]:

- Identificación de una fuente o materia prima (compuesto químico) de hidrógeno.
- Identificación de una fuente de energía primaria.
- Un método o proceso empleando la fuente de energía primaria para obtener el hidrógeno de la materia prima.

Entre las materias primas a partir del cual se puede producir hidrógeno se encuentra: el petróleo, gas natural, carbón, agua y de fuentes alternativas tales como biomasa, biogás y desechos orgánicos [43, 47, 48]. Generalmente, las tecnologías para la producción de hidrógeno se clasifican en cinco categorías: (i) proceso de conversión química, (ii) proceso de térmicos, (iii) proceso electroquímica, (iv) proceso biológico y (v) proceso fotónico [47, 49, 50].

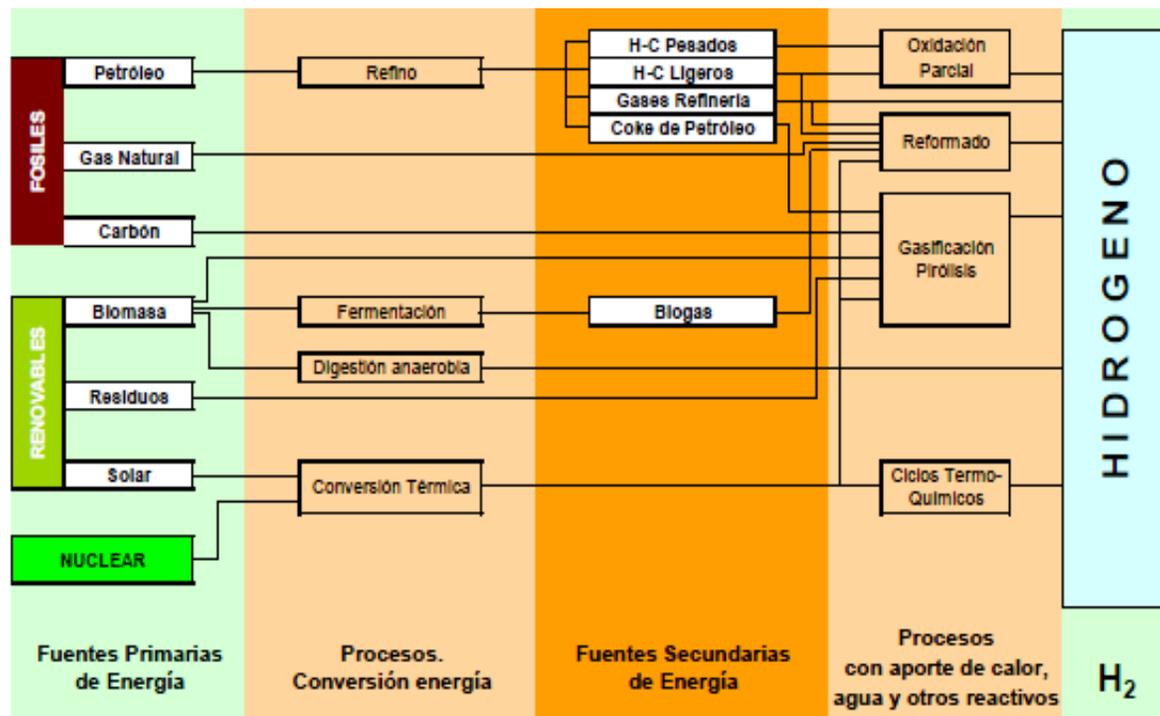


Figura 6.- Procesos de producción de hidrógeno que requieren aporte de energía térmica [47].



En la figura 6 y 7 se muestran esquemáticamente las vías de producción de hidrógeno a partir de recursos fósiles y renovables. La figura 6 muestra los procesos que requieren aportación de energía térmica y la figura 7 ilustra los procesos que emplean energía eléctrica o solar.

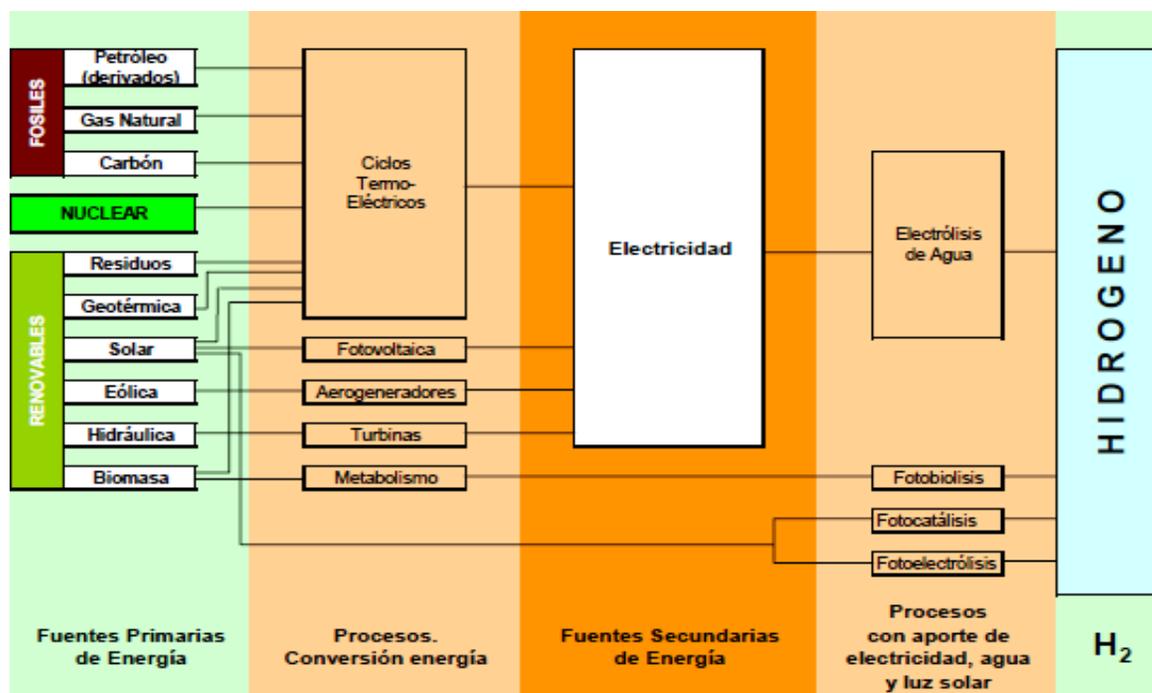


Figura 7.- Procesos de producción de hidrógeno que requieren aporte de energía eléctrica o solar [47].

Sin embargo, en la actualidad el 95% de la producción de hidrógeno en los Estados Unidos es producido a partir de los combustibles fósiles, es decir, 48% del gas natural, 30% de hidrocarburos líquidos, el 18% del carbón y sólo el 4% vía electrólisis del agua [46, 51–53].

A continuación se presenta de forma condensada una revisión de los principales procesos y/o métodos para la obtención de hidrógeno empleados actualmente. Mientras que unos procesos están implantados a escala industrial y comercial, como lo son: (a) reformado con vapor de agua, (b) oxidación parcial, (c) reformado autotérmico y la (d) gasificación de carbón; otros métodos como el termoquímico (ciclos termoquímicos), fotoquímico, fotoelectroquímico y fotobiológico; se encuentran



en estudio o en fase de investigación y desarrollo [54]. Sin embargo, estos últimos no serán tratados en esta tesis, pero resulta importante mencionarlos.

1.5.1 Reformado de metano con vapor de agua (SMR)

Aunque el hidrógeno puede producirse por reformado de metano, etano, nafta, residuos de petróleo y carbón; la relación atómica H/C más elevada en el metano con respecto a otros combustibles, hacen del gas natural la materia prima por excelencia para obtener hidrógeno [43, 55].

El reformado con agua del gas natural es actualmente el método menos costoso, es una de las tecnología más desarrolladas y como se mencionó anteriormente implementado comercialmente para producir hidrógeno, es utilizado principalmente por la industria química y petroquímica, con el cual, más del 80% del hidrógeno producido mundialmente se lleva acabo utilizando este proceso [56–58].

El proceso reformado con vapor de agua del metano (SMR, Steam Methane Reforming) consiste principalmente de dos reacciones. La primera etapa, consiste en una reacción de carácter endotérmico, en donde el metano se hace reaccionar con vapor de agua, a una temperatura comprendida entre 750–900 °C y presiones entre 1.5–3 MPa en presencia de un catalizador generalmente basado en níquel, obteniéndose como principales productos H₂ y CO; esta mezcla de gases es llamado gas de síntesis (syngas), la reacción química que se lleva acabo se muestra en la ecuación 9 [35, 56, 59, 60]:



La segunda parte del proceso, que se conoce como reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS, Water Gas Shift) consiste en hacer reaccionar monóxido de carbono producido en la primera etapa y vapor de agua, para producir hidrógeno adicional y dióxido de carbono [35, 55, 57, 60]. Este proceso ocurre en dos etapas; una reacción de desplazamiento a alta temperatura que se realiza entre 340 °C y 450 °C en presencia de una catalizador basado en Fe-Cr y una reacción de desplazamiento



a baja temperatura entre 190 °C y 250 °C en presencia de un catalizador basado en Cu [29, 35, 44, 61]. La reacción WGS a diferencia del SMR, es exotérmica y se puede esquematizar mediante la siguiente reacción:



Finalmente, se lleva a cabo un proceso de purificación, en el cual se remueve agua, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, y nitrógeno; produciendo hidrógeno de 99.95% de pureza [20, 43, 59]. La eficiencia actual del proceso industrial del SMR es del 80–85% [29, 36, 62]. Además se ha logrado alcanzar conversiones de CH_4 de 90–92% mediante este proceso [30, 60, 63].

1.5.2 Oxidación parcial (POX)

Otro método ampliamente utilizado en la industria en la producción de hidrógeno es la oxidación parcial de hidrocarburos (POX, Partial Oxidation), además de ser considerado como una alternativa para la producción de gas de síntesis [55, 58]. Las materias primas empleadas suelen ser cualquier tipo de hidrocarburo, entre los que destaca principalmente el metano [23, 29, 59, 64].

La oxidación parcial por tanto es una reacción exotérmica que consiste en una oxidación incompleta entre el metano y el oxígeno puro, este último añadido en menor proporción a la estequiométrica, los principales productos de reacción son hidrógeno y monóxido de carbono, la reacción básica de la POX del metano es la siguiente [30, 35, 36, 64]:



El proceso de POX se puede llevar a cabo de forma no catalítica y catalítica (CPOX). La oxidación parcial no catalítica se lleva a cabo a temperaturas entre 1,300–1,500 C y presiones por encima de 3 MPa para asegurar la conversión completa



y reducir el carbón, en este caso la formación de hollín. Los catalizadores pueden ser añadidos a la oxidación parcial para reducir la temperatura de operación que oscila entre 600–900 °C [30, 44, 59, 64]. Al igual que el SMR, el catalizador más utilizado es el níquel, aunque el empleo de metales nobles (como el rodio) reduce la formación de carbón por reacciones secundarias [36, 62, 65].

La eficiencia del proceso POX es de alrededor del 60–75% en grandes producciones industriales [20, 56, 62].

1.5.3 Reformado autotérmico (ATR)

Una alternativa al SMR y la POX es el reformado autotérmico (ATR, Auto-Thermal Reforming), el cual combina el proceso endotérmico del reformado con vapor y la reacción exotérmica de la oxidación parcial; ambas reacciones se llevan a cabo simultáneamente en un mismo reactor [20, 44, 66].

El proceso de ATR consta de una zona térmica y una zona catalítica. Así, el metano se introduce al quemador, es mezclado con vapor y una cantidad subestequiométrica de oxígeno o aire. En la zona de combustión (térmica), lugar donde se realiza la oxidación parcial, parte del metano reacciona de acuerdo a la siguiente ecuación [59, 67]:



El calor generado en la zona térmica es directamente transferido a la zona catalítica, mediante el flujo de la mezcla de gases de reacción, proporcionando así la energía necesaria para llevar a cabo la reacción endotérmica de reformado; en este lugar, el vapor reacciona con el resto del metano para producir gas de síntesis [57, 59, 62, 67]. Además, es posible a continuación someter el syngas producido a una reacción WGS para obtener más hidrógeno [35, 68].

Típicamente, el ATR opera a altas temperaturas alrededor de 1,900 °C en la zona de combustión; entre 950 –1,000 °C y una presión de hasta 10 MPa en la zona



catalítica [35, 56, 68]. La composición del efluente gaseoso (compuesto principalmente por H₂, CO₂ y CO), la presión y la temperatura de reacción se pueden ajustar, esto se logra variando las relaciones molares de O₂/CH₄ y/o H₂O/CH₄ en la alimentación [60, 67, 69]. Los catalizadores empleados en el ATR dependen de la materia prima y de la temperatura de operación, así por ejemplo, para los hidrocarburos ligeros, se utilizan catalizadores base Ni, promovidos por Pt, Pd Rh y Ru principalmente [44, 65, 69]. La eficiencia térmica del proceso ATR es de alrededor del 85–90% [35, 63].

1.5.4 Gasificación de carbón

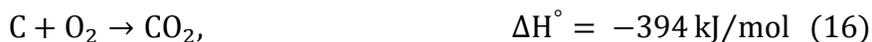
La gasificación de carbón es otro proceso ampliamente utilizado en la producción de hidrógeno, además de ser uno de los métodos más antiguos. Los sistemas basados en la gasificación pueden emplearse cualquier tipo de materia orgánica, tales como el carbón, coque del petróleo, biomasa, desechos municipales, forestales y agrícolas. El interés del proceso de gasificación radica en que posibilita prácticamente el uso del carbón como materia prima, ya que éste se encuentra disponible mundialmente a un costo relativamente bajo [44, 55, 70].

Las características del carbón, tales como su composición química, contenido de cenizas, contenido de azufre, tendencia a aglomerarse, etc., hacen de la gasificación un procesos complejo con muchas rutas alternativas [43, 55].

La gasificación de carbón en principio es similar a la oxidación parcial, así, los átomos de carbono contenidos en el carbón son sometidos a una oxidación parcial con vapor de agua y oxígeno, este último en una relación molar menor a la estequiométrica para producir una mezcla gaseosa principalmente de hidrógeno y CO, de acuerdo a la siguiente ecuación [55, 58]:



Seguido de otras reacciones y sus combinaciones [43, 58]:



Debido a que la reacción es endotérmica, la gasificación de carbón tiene lugar a altas temperaturas entre 1,000–1,500 °C y altas presiones por encima de 6 MPa, junto con una cantidad limitada de oxígeno, entre 10% y 50% del estequiométrico. La corriente de gases a la salida del reactor puede contener cierta cantidad de agua, dióxido de carbono, metano y trazas de ciertas impurezas como cenizas, H₂S, HCN, COS, etc. como consecuencia de la tecnología de gasificación utilizada, la materia prima y las condiciones de reacción [44, 55, 70]

La segunda etapa del proceso consiste en primera estancia eliminar las impurezas de la corriente gaseosa, para después hacer reaccionar el CO con vapor de agua mediante la reacción WGS (ecuación 10) y así obtener hidrógeno adicional y como subproducto CO₂ [23, 30].

Por último, el dióxido de carbono es removido de la mezcla gaseosa mediante un proceso de purificación. El producto final contiene hidrógeno con una pureza entre 97–98% [23, 44, 71].

1.5.5 Electrólisis del agua

La electrólisis del agua se ha convertido en una tecnología madura, tanto para la producción de hidrógeno a pequeña y gran escala; ha estado en uso comercial desde hace más de 80 años [44, 70].

Así, la electrólisis es un proceso electroquímico que consiste en la disociación del agua mediante la aplicación de energía eléctrica produciendo hidrógeno y oxígeno. Para llevar a cabo este proceso se requiere de electrolizadores, que son equipos



modulares, cuya unidad es la celda electrolítica. En cada celda, los elementos constituyentes son los electrodos (un ánodo y un cátodo) y el electrolito [30, 51].

Existen tres tipos de electrolizadores, estos son la electrólisis alcalina, de membrana de intercambio protónico y las unidades de óxido sólido; estas dos últimas aún no se consideran una tecnología madura, para alcanzar dicha madurez se requiere un mayor desarrollo de materiales, principalmente para soportar la tensión termo-mecánica entre los materiales cerámicos [55, 70].

Sin embargo, la tecnología de electrólisis más común a nivel industrial es la alcalina. En este tipo de electrólisis se emplea generalmente una solución acuosa a una concentración de 30% en peso de hidróxido de potasio (KOH) que actúa como electrolito, el cual permite la conducción de iones entre los electrodos. Las condiciones de operación típicas de los electrolizadores alcalinos; emplean una temperatura de 80–100°C y presiones entre 1–30 atm [70, 72].

Las reacciones involucradas en la electrólisis alcalina del agua son [23, 55, 73]:

Reacción en el Cátodo:



Reacción en el Ánodo:



Reacción global:



La electrólisis produce hidrógeno de alta pureza (99.999%) y por tanto no requiere de sistemas de purificación [23]. La eficiencia que puede alcanzar empleando esta tecnología es de 80% a 85% en los equipos más modernos [33, 70].

1.6 Descomposición catalítica de metano (CDM)

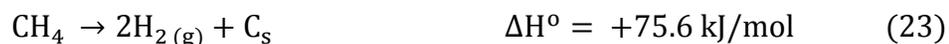
La descomposición térmica del metano es un proceso bien conocido. Ha sido empleado durante décadas en la producción de negro de carbono, una sustancia con



un reducido pero rentable mercado; e hidrógeno como subproducto, utilizado como combustible gaseoso adicional para el proceso conocido como “Thermal Black Process” [74–77].

El metano es una molécula saturada y no polar, posee en su estructura molecular enlaces fuertes C–H (440 kJ/mol), lo que la hace una molécula muy estable, por tanto, la descomposición térmica de metano típicamente ocurre a temperaturas por encima de 1,200°C para obtener cantidades significativas de hidrógeno [78–81]. En consecuencia, es necesario emplear catalizadores que permiten reducir significativamente la temperatura de reacción e incrementar la cinética del proceso [82–85].

Por tanto, una ruta alternativa para la producción de hidrógeno es la descomposición catalítica de metano (CDM, Catalytic Decomposition of Methane), también llamado pirolisis de metano o descarbonización de metano [86–88]:



Esta reacción ha generado mucho interés en años recientemente [89–91], debido a que su principal atracción es la producción de hidrogeno libre de CO y/o CO₂, eliminando así la necesidad de procesos subsecuentes de remoción y secuestro de otros productos gaseosos indeseables, esto permite que el hidrógeno producido pueda ser empleado como combustible en las celdas de combustibles de intercambio protónico (PEMFC) [92–97]. La CDM (ecuación 23) es una reacción moderadamente endotérmica, la energía térmica requerida por mol de hidrógeno (37.8 kJ/ mol H₂) es menor que del procesos de reformado de metano (63.3 kJ/mol H₂) [64, 98, 99].

Otra ventaja muy importante es la obtención materiales nanocarbonosos como subproducto de esta reacción. Esto materiales pueden clasificarse en nanotubos de carbono (CNTs) y en nanofibras de carbono (CNFs) que poseen extraordinarias propiedades físicas y químicas, tales como: resistencia a ácidos y bases fuertes, alta conductividad eléctrica y térmica, alta área superficial y gran resistencia mecánica. Estas propiedades resultan apropiadas para diferentes aplicaciones, por ejemplo: soportes catalíticos, agentes de adsorción selectiva, materiales para el



almacenamiento de hidrógeno, materiales compuestos, dispositivos nanoelectrónico y nanomecánico [100–104].

Así, el proceso de descomposición catalítica de metano es tecnológicamente simple, solamente se requiere un reactor donde se lleve a cabo la reacción y una unidad de separación de gases, para obtener una corriente de hidrógeno de alta pureza, tal como lo muestra el diagrama de flujo de la figura 8 [105]. Sin embargo, la mezcla gaseosa hidrógeno y metano sin reaccionar de dicho proceso podría ser usado directamente para alimentar en motores de combustión interna o en turbinas de gas en plantas de generación de energía [106–109].

Desde el punto de vista técnico-económico, algunos autores [110–112] han propuesto que el proceso CDM es superior, en términos de economía y eficiencia energética al reformado de metano con vapor de agua.

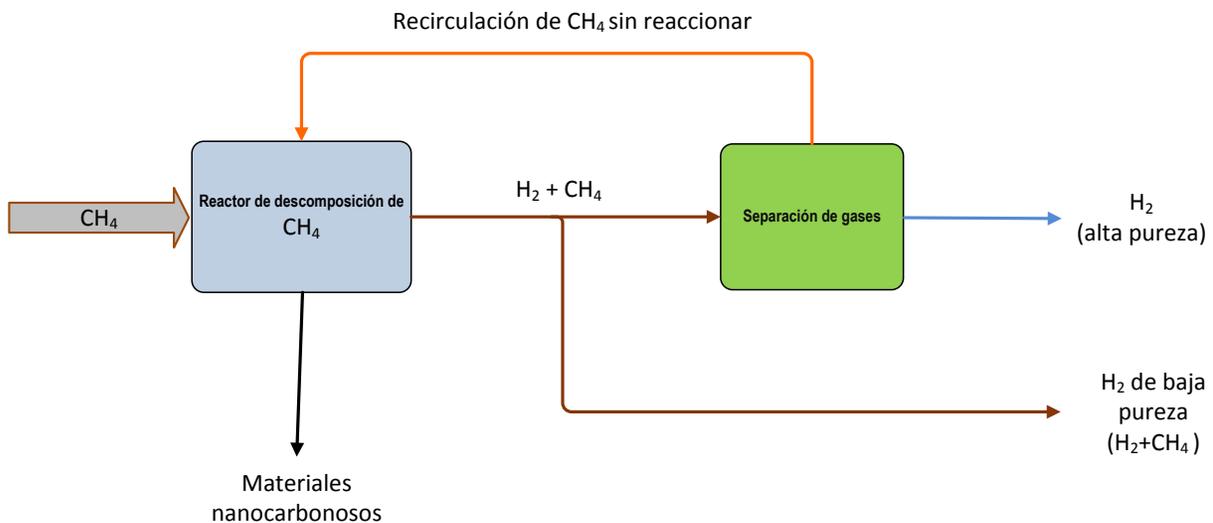


Figura 8.- Diagrama de flujo del proceso de descomposición catalítica de metano.

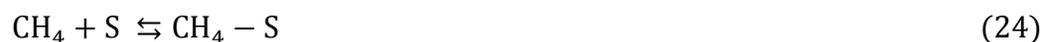
1.6.1 Mecanismo de reacción de la CDM

Entre los distintos modelos cinéticos que han sido propuestos en la literatura, el mecanismo el cual asume la adsorción no disociativa de metano, es el modelo más



empleado por muchos investigadores [113–118] para explicar la cinética de reacción de la descomposición catalítica de metano.

A continuación se muestran las reacciones que se llevan a cabo en la superficie de la fase activa del catalizador:



Disolución/Segregación:



Difusión de carbono a través de la partícula metálica:



Precipitación/Disolución de carbono:



Donde la “S” indica un centro activo del catalizador, la ecuación (24) representa la adsorción del metano sobre la superficie del catalizador, las ecuaciones (25–28) señala la disociación de la molécula y la adsorción de los átomos de hidrógeno en la fase activa. Las ecuaciones (29 y 30) representa la desorción del átomo de hidrógeno de la superficie metálica y el depósito de carbono sobre esta, respectivamente. De las ecuaciones (31 y 32) los subíndices *M,f* y *M,r*, indican el carbono adsorbido en la parte superior e inferior de la partícula metálica, respectivamente.



La extracción del primer átomo de hidrógeno de la quimisorción del metano y la formación de un grupo metilo adsorbido es el paso limitante de la velocidad de reacción, que corresponde a la ecuación (25) [115, 116, 118].

1.6.2 Catalizadores empleados para la CDM

Como se mencionó anteriormente, debido a que la molécula del metano es el más inactivo de los hidrocarburos, su descomposición tiene lugar eficientemente a elevadas temperaturas, por encima de 1,200 °C en ausencia de un catalizador. Con el fin de llevar a cabo el proceso de CDM a condiciones moderadas, varios catalizadores y diferentes soportes han sido extensamente estudiados.

De manera general, la composición química, el método de preparación, el soporte y promotor influyen en gran medida en la actividad y estabilidad de los catalizadores. A continuación se describirán brevemente algunos de los catalizadores desarrollados para la reacción DCM que se encuentran reportadas en la literatura.

El uso de catalizadores metálicos para la DCM fueron reportados por primera vez por Dudina *et al.* [119], Muradov [74, 120, 121], Chesnokov *et al.* [122, 123] y Parmon *et al.* [124].

Zhan y Smith [125] reportaron que los catalizadores basados en Ni son más activos y estables que los basados en Co bajo las mismas condiciones de reacción.

Li *et al.* [126] estudiaron el efecto del Cu como promotor en catalizadores Ni/Al₂O₃ preparado por el método de coprecipitación, los resultados mostraron que la adición del cobre sobre el catalizador con una composición de Ni:Cu:Al = 2:1:2 (relación atómica) logró una conversión de metano de 70% a una temperatura de 1,023 K y se mantuvo durante 13 h.

Ammendola *et al.* [127] usaron un catalizador de cobre soportado sobre alúmina para el craqueo de metano y fueron capaces de alcanzar en un reactor de lecho fluidizado una conversión de metano de 90% por 90 min, pero en condiciones muy diluidas de metano (5%CH₄/95% N₂).



Venugopal *et al.* [128] llevaron a cabo un estudio experimental en un reactor de lecho fijo usando un catalizador de Ni/SiO₂ con una carga metálica de níquel en un intervalo de 5–90% en peso. Los resultados revelaron que el incremento de níquel tiene un efecto positivo sobre la conversión de metano y estabilidad del catalizador hasta alcanzar 30% en peso, donde se obtuvo la conversión máxima. Un incremento en el porcentaje de níquel en más de 30%, resultó en una pobre conversión y estabilidad catalítica.

Jang y Cha [129] emplearon un catalizador de hierro soportado en alúmina. El desempeño del catalizador de hierro fue afectado en gran medida por la temperatura de reacción; a temperaturas por debajo de 750 °C, el catalizador se desactiva rápidamente. A 1,000 °C usando un reactor de lecho fluidizado, reportaron un incremento en la actividad con respecto al tiempo; por más de 100 min la conversión del metano se incrementó hasta alcanzar 90%.

González *et al.* [130] investigaron la reacción de CDM en catalizadores de Ni/SiO₂ promovido por cerio; observaron que al añadir Ce produce un incremento significativo en la estabilidad del catalizador. El catalizador Ni/SiO₂ se desactiva completamente después de 20 h de reacción a 853 K, mientras que el catalizador promovido con Ce tuvo una alta conversión inicial de metano, esta conversión cambió solo de 50% a 40% después de 150 h de reacción bajo las mismas condiciones.

Chesnokov y Chichkan *et al.* [131] reportaron la modificación de un catalizador de Ni-Cu/Al₂O₃ con Fe, la reacción se evaluó en un reactor rotatorio y encontraron una temperatura óptima de operación entre 700 °C y 750 °C para el catalizador con composición 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al₂O₃ manteniendo una excelente estabilidad catalítica por un prolongado periodo de tiempo, la concentración de hidrógeno a la salida del reactor excedió 70% en mol.

Nuernberg *et al.* [132] investigaron la influencia de las condiciones de operación en el rendimiento catalítico del Co soportado sobre Al₂O₃. Estudiaron el efecto de la variación del contenido de Co en un intervalo de temperatura de 600–800 °C y variando la presión parcial del metano. Encontraron que las mejores condiciones para



la producción de hidrógeno fue a 800 °C con una relación molar de N₂:CH₄ de 6:1 y una carga de Co de 20% en peso, alcanzando una conversión de metano de 22%.

Ashok *et al.* [133] analizaron el efecto de las condiciones de preparación del catalizador en la producción de hidrógeno. El catalizador de NiO-Al₂O₃-SiO₂ fue modificado con diferentes relaciones molares, distintos tipos de precursor de níquel y condiciones de pH. Del análisis comparativo, el catalizador que fue preparado con una composición molar de 4:0.5:1.5, precipitado a un pH=7 y usando nitrato de níquel como precursor, mostró una actividad buena durante un periodo de tiempo de 44 h con una producción de hidrógeno de aproximadamente 1,730 mol H₂/ mol Ni.

En la tabla 4 se presenta una recopilación de otros trabajos relacionados con la producción de hidrógeno mediante la reacción de descomposición catalítica de metano.

Tabla 4.- Resultados de otros trabajos relacionados con la descomposición catalítica de metano.

Composición del catalizador	Reactor	X _{máx.} (%)	T _{rxn} (K)	Reactivo	t _{rxn} (h)	Ref.
2Ni–1Fe–1Al (relación molar)	Lecho fijo	70	923	CH ₄ /Ar	210	[134]
8CoO–2MoO/Al ₂ O ₃ 40%(Co+Mo) (wt%)	Lecho fijo	78	973	CH ₄ /N ₂	2	[135]
67Fe–33Al ₂ O ₃ (relación molar)	Lecho fluidizado	40	1,073	CH ₄ puro	6	[136]
65Ni–10Fe–25SiO ₂ (wt%)	Lecho fijo	18	823	CH ₄ puro	6.5	[137]
50Ni/50Ce–MCM41 (wt%)	Lecho fijo	70	853	CH ₄ /Ar	23	[138]
LaNiO ₃ (perovskita)	Lecho fijo	90	1,073	CH ₄ puro	5	[139]
0.1Pt–15Ni/MgAl ₂ O ₄ (wt%)	Lecho fijo	37	823	CH ₄ /N ₂	1.5	[140]
30Ni/Hidroxiapatita (wt%)	Lecho fijo	25	923	CH ₄ puro	7.5	[141]
50Fe–6Co–Al ₂ O ₃ (wt%)	Vibratorio	8	898	CH ₄ puro	23	[142]
15Ni/SiO ₂ (wt%)	Lecho fijo	34	923	CH ₄ puro	3	[143]



1.7 Materiales silíceos mesoestructurados

Los materiales porosos han atraído el interés de los científicos debido a sus potenciales aplicaciones. Estos materiales se han empleado como soportes catalíticos, en sistemas de intercambio iónico y como tamices moleculares para la separación de compuestos [144, 145].

Estos sólidos porosos se clasifican de acuerdo a la IUPAC, en función del diámetro del poro de la siguiente manera [146]:

- Microporosos: con diámetro de poro menos a 2 nm.
- Mesoporosos: con diámetro de poro entre 2 y 50 nm.
- Macroporosos: con diámetro de poro mayor a 50 nm.

Un material mesoestructurado es aquel que presenta una estructura mesoporosa altamente ordenada que da lugar a una distribución de tamaño de poro definido típicamente entre 2 y 50 nm, se presenta en diferentes arreglos estructurales, además de mostrar alta estabilidad química, térmica, hidrotérmica y mecánica, elevada área superficial ($>500 \text{ m}^2/\text{g}$) y gran volumen de poro ($>0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$) [147, 148].

La primera síntesis de materiales ordenados fue descrita en una patente en 1969 [149]. Sin embargo, los resultados que obtuvieron no generó interés debido a que no reportaron datos como la porosidad y las propiedades estructurales, por lo tanto, las cualidades sobresalientes de este material no fueron reconocidos [150, 151]. En 1990, investigadores japoneses [152] reportaron la síntesis de materiales mesoporosos ordenados denominados FSM (Folded Sheet Mesoporous), obtenido a partir de kanemita (silicato laminar) en presencia de un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio como agente director de la estructura.

Posteriormente, en 1992 científicos de Mobil Oil Corporation patentaron y publicaron la síntesis de una serie de materiales mesoporosos que designados como M41S, para ello emplearon de igual forma con un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio. Los miembros de esta familia mesoporosa son: la MCM-41 (Mobil



Composition of Matter N° 41) con una estructura hexagonal de poros, la MCM-48 con un ordenamiento cúbica y laminar del MCM-50 [153, 154].

El descubrimiento de la familia de materiales M41S representó un gran avance en la ciencia de los materiales y a partir de entonces ha habido un progreso significativo en el desarrollo de nuevos materiales mesoestructurados basados en el autoensamblaje molecular. Dependiendo de las condiciones de síntesis, el precursor de sílice y el tipo de surfactante se pueden sintetizar otros tipos de materiales mesoporosos, tales como *MSU-n* (Michigan State University) [155], *HMS* (Hexagonal Mesoporous Silica) [156], *KIT-1* (Korea Advanced Institute of Science and Technology N° 1) [157], *SBA-n* (Santa Barbara Amorphous) [158, 159], *FDU-1* (Fudan University N° 1) [160], *AMS-n* (Anionic surfactant-templated Mesoporous Silica) [161].

Debido a que la SBA-15 presenta buenas características texturales y estructurales, este material fue seleccionado para emplearse como soporte para los catalizadores desarrollados en este trabajo. Por tanto, a continuación se hará una breve descripción de dicho material.

1.7.1 Sílice mesoporosa altamente ordenada tipo SBA-15

Fue en 1998 cuando Stucky *et al.* de la Universidad de California en Santa Bárbara sintetizaron una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados que designaron como SBA [147, 159].

Para la preparación del material llamado SBA-15 se emplea un surfactante no iónico Pluronic®² 123 (figura 9), que es un copolímero de tres bloques constituido por unidades de óxido de poli-etileno y poli-propileno que actúa como agente director de la estructura y tetra-etil-ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio en un medio ácido [159, 162].

La SBA-15 puede ser sintetizado en un estrecho intervalo de concentraciones de surfactante para la correcta síntesis, entre 2–6% en peso. A altas concentraciones

² En este trabajo se utilizó el P-123.



se formará únicamente sílice gel o sílice sin precipitar, a bajas concentraciones se obtiene sílice amorfa. La temperatura de reacción que son necesarias para obtener dicho material oscila entre 35–80 °C, ya que a una temperatura ambiente se produce sílice amorfa o productos pobremente ordenados, a temperaturas mayores de 80°C se forma sílice gel [164].

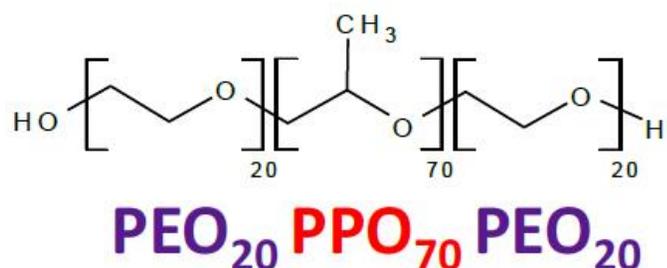


Figura 9.- Fórmula química del Pluronic® 123 (P-123) [163].

El mecanismo de formación de la SBA-15 está bien establecido desde su descubrimiento [159] y se esquematiza en la figura 10, el cual se basa en la interacción en medio acuoso entre la fase orgánica (surfactante) y la inorgánica (sílice) [165].

En primer lugar se produce la organización de las moléculas del surfactante, como se mencionó anteriormente el papel del surfactante es el de dirigir la formación de la estructura porosa. Cuando las moléculas del surfactante se encuentran en medio acuoso se agrupan formando agregados llamados *micelas*, por efecto de interacciones electrostáticas. La conformación de las micelas se forma cuando las cadenas de PEO que son hidrofílicas se orientan hacia el medio acuoso, mientras que la parte hidrofóbica, es decir, las cadenas de PPO, que acomodan hacia el interior. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de diferentes capas de silicatos a partir del alcóxisilano (fuente de silicio), que se precipitan rodeando las micelas. Simultáneamente tiene lugar una serie de reacciones de hidrólisis y condensación del alcóxisilano dando lugar la polimerización de la sílice sobre la interfase de los rodillos, y con ello la formación de una estructura hexagonal de iones silicato-surfactante. Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies del copolímero y la estructura sílicea formada, es

posible eliminar dicho surfactante mediante tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (que no permitan la recuperación del surfactante) [153, 154, 167].

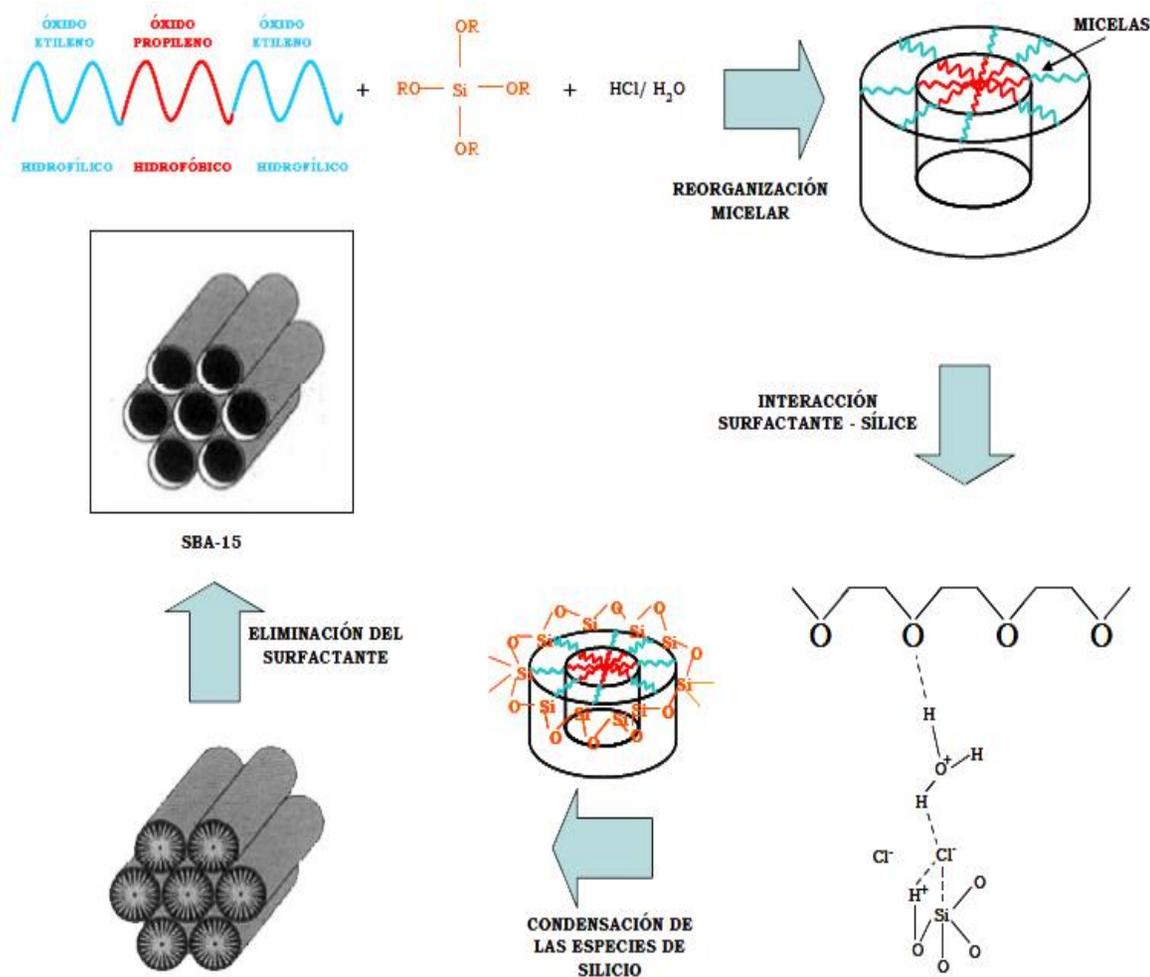


Figura 10.- Mecanismo de síntesis del material mesoporoso tipo SBA-15 [166]

El material obtenido presenta una estructura altamente ordenada con un arreglo hexagonal poroso bidimensional con espaciados en d_{100} usualmente de 8–32 nm en el plano (100), tamaño de poro entre 5–30 nm, volumen de poro de hasta 2.5 cm³/g y espesores de la pared de sílica amorfo entre 3–6 nm y una área superficial superior a 500 m²/g [159, 162]. En la figura 11 se representa esquemáticamente el significado las dimensiones mencionadas del material.

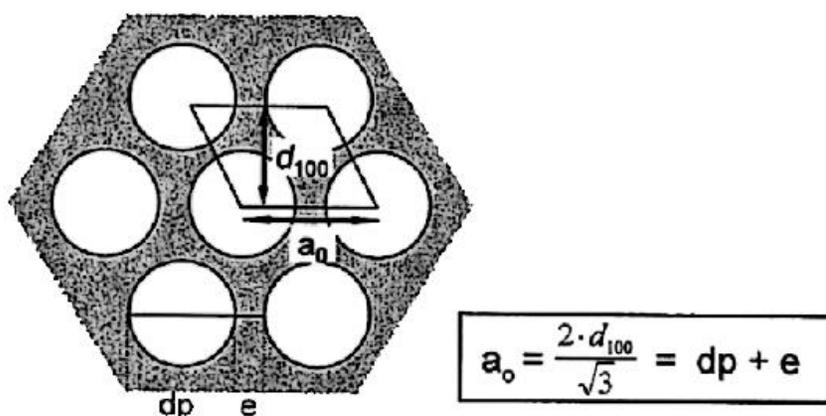


Figura 11.- Estructura hexagonal del material SBA-15 en el plano (100), donde d_p es el diámetro de poro y e es el espesor de pared [168].

Además, se ha observado que la SBA-15 presenta microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria. La presencia de dichos microporos es debido a la hidrofilia que presentan las cadenas de óxidos de etileno que quedan atrapadas en las paredes del material durante el proceso de condensación de las especies de sílice. Tras la eliminación del surfactante durante el proceso de calcinación se genera la microporosidad adicional en las paredes de la SBA-15 [169–172]. Como resultado de esta doble porosidad, los canales no presentan una superficie uniforme, sino más bien una superficie de textura irregular, tal como se muestra en la figura 12.

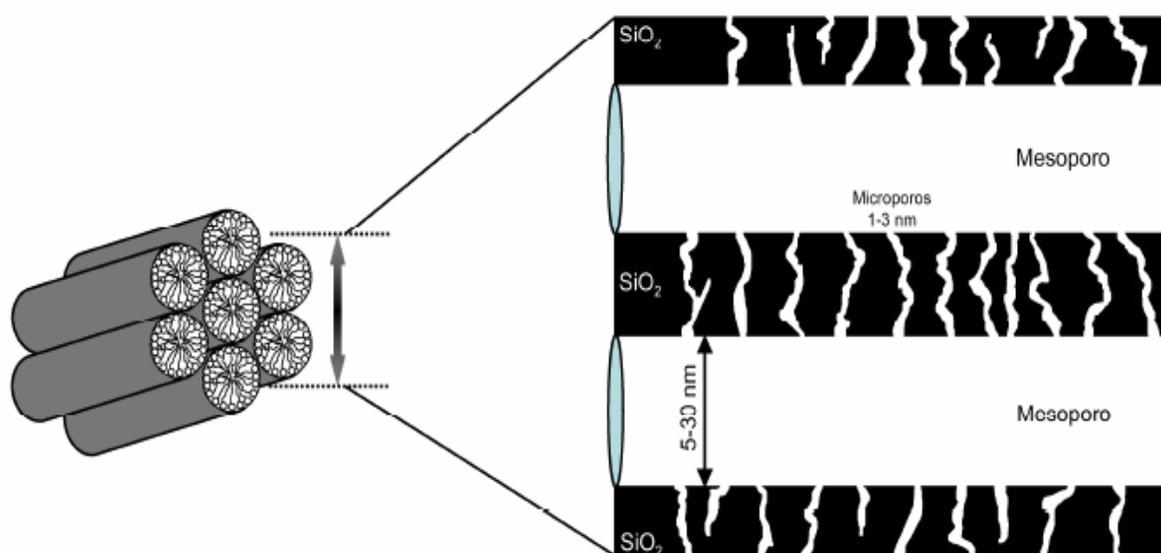


Figura 12.- Canales meso y microporosos que conforman el material tipo SBA-15 [173].



Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL



2.1 Preparación del soporte

La síntesis de la SBA-15 como soporte fue preparado de acuerdo al método reportado en la literatura [159, 162]. Se utilizó tetra-etil-ortosilicato (TEOS) como fuente de sílica y un copolímero de tres bloques Pluronic® 123 (P123) como agente director de estructura.

De manera general, la síntesis del soporte se resume como se describe a continuación:

Se disolvieron 4 g de copolímero Pluronic 123 ($PM = 5,800$ g/mol, Aldrich) en 30 ml de agua desionizado y 120 ml de una solución 2 molar de HCl. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta lograr la disolución total del surfactante. Posteriormente se aumentó la temperatura a 40 °C y se agregaron gota a gota 8.5 g de TEOS (99.99% de pureza, Aldrich). La mezcla anterior se mantuvo con agitación moderada a 40 °C durante 20 horas. Trascurrido ese tiempo, la disolución resultante se dejó envejecer a una temperatura de 80 °C sin agitación por 48 horas. El sólido obtenido fue recuperado por filtración, lavado con agua desionizada y se dejó secar a temperatura ambiente. Finalmente el material se calcinó en una atmósfera de aire a 550 °C durante 6 horas con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

2.2 Preparación de catalizadores

La incorporación de la fase activa al soporte se realizó por el método de impregnación incipiente para todos los materiales. Este método se seleccionó por ser un método convencional para la preparación de catalizadores soportados a partir de las sales que contienen los metales precursores. Primero, se determinó el volumen de impregnación (V_{imp}) del soporte, para ello se necesitó un gramo del material, en este caso del SBA-15, y se agregó etanol (disolvente) gota a gota hasta lograr saturar los poros del soporte, este procedimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica.



Una vez determinado el volumen de impregnación se prepararon las disoluciones acuosas de las sales precursoras, en la tabla 5 se muestran los precursores que se emplearon y la nomenclatura que se utilizará para identificar a los materiales a lo largo del desarrollo de este trabajo.

Tabla 5.- Sales precursoras de los materiales sintetizados y su nomenclatura.

Materiales	Sal precursor	Pureza del precursor	Nomenclatura
Ni/SBA-15	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.999% (Sigma-Aldrich)	M1
Cu/SBA-15	$\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	98% (Sigma-Aldrich)	M2
Co/SBA-15	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99% (Sigma-Aldrich)	M3
Mn/SBA-15	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.99% (Alfa-Aesar)	M4
Fe/SBA-15	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	99.999% (Sigma-Aldrich)	M5
Zn/SBA-15	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.998% (Alfa-Aesar)	M6
W/SBA-15	$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$	99.99% (Sigma-Aldrich)	M7

En total se prepararon siete catalizadores con diferentes fases metálicas (Ni, Cu, Co, Mn, Fe, Zn y W). En el apéndice A se muestran los cálculos que se realizaron para determinar la cantidad carga metálica a partir de las sales precursoras y formar, junto con el disolvente la disolución requerida.

Se realizó la impregnación al soporte con las disoluciones correspondientes. Hecho lo anterior, los catalizadores se dejaron secar a temperatura ambiente durante 2 horas, transcurrido ese tiempo, se secaron a 90 °C durante 12 horas, posteriormente se calcinaron en una atmosfera de aire a 550 °C por 6 horas con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. En la figura 13 se muestra el diagrama de flujo del proceso de preparación de los catalizadores por el método de impregnación incipiente.

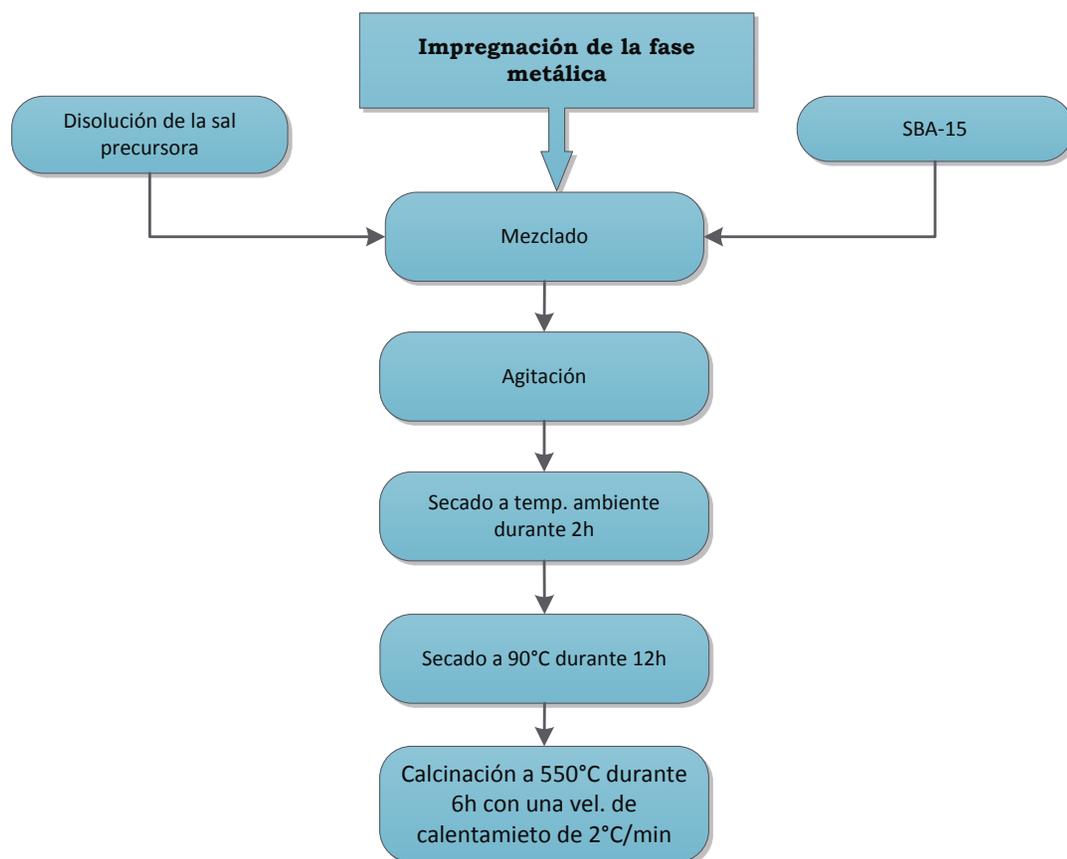


Figura 13.- Proceso de preparación de los catalizadores por impregnación incipiente.

2.3 Caracterización fisicoquímica de los materiales

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica nos permitió llevar a cabo la caracterización superficial de los materiales sinterizados, tanto del soporte como de los catalizadores; a partir de ésta fue posible conocer su morfología y topografía de cada material.

Para llevar a cabo el análisis por esta técnica se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS 5300LV con filamento de tungsteno, operando a 10 kV. Para su análisis, las muestras fueron colocadas en una cinta de carbono, y estas a su vez fueron montadas en un porta-muestra del equipo.



2.3.2 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X es una técnica analítica empleada para el análisis elemental de un material. Es una de las variantes del conjunto de técnicas de fluorescencia de rayos X, que utiliza un detector acoplado a un microscopio electrónico de barrido. Es posible obtener información de la composición elemental en una muestra basándose de que cada elemento produce líneas de espectro de rayos X al ser irradiadas por un haz de electrones sobre un sólido, la cual corresponden a la estructura atómica de un elemento químico que se identifica de forma única.

Esta técnica fue empleada en el presente trabajo para la identificación de los elementos químicos contenido en los materiales y su composición.

2.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

El análisis por difracción de rayos X nos permitió obtener información acerca de los materiales sólidos cristalinos. Concretamente en esta investigación, se empleó dicha técnica para determinar las fases presentes, identificación estructural. Puesto que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción característico, la identificación de dichas fases se lleva a cabo mediante la comparación con la base de datos de ICDD (International Centre for Diffraction Data) y JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Los patrones de difracción de las diferentes muestras se obtuvieron en un difractómetro de polvo X'pert Philips, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, operando a 40 mA y 45 kV. En este trabajo se llevó a cabo dos intervalos de barridos:

- Entre 0.5° y 5° con un paso de 0.02° para determinar la fase ordenada del soporte, es decir de la SBA-15.
- Entre 5° y 70° con un paso de 0.02° para determinar las fases cristalinas presentes en el catalizador soportado.



2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica mediante la cual fue posible observar la forma, el tamaño y la dispersión de la fase activa en la superficie de los catalizadores.

Las micrografías se fueron obtenidas empleando un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010, empleando un voltaje de aceleración de 200 kV.

Para su análisis, las muestras se dispersaron en alcohol isopropílico utilizando ultrasonido, posteriormente se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón, se dejó secar y posteriormente examinadas en el microscopio.

2.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica termoanalítica se basa en la medición de la variación de la masa de la muestra al aumentar la temperatura, esta información nos permite conocer la estabilidad térmica de cada muestra.

Los termogramas se obtuvieron utilizando una termobalanza TA instruments SDT-Q600. Se utilizó aproximadamente 20 mg de muestra, para ello se utilizó una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente a 1,000 °C.

2.3.6 Propiedades texturales

La adsorción-desorción de nitrógeno (N₂) fue empleada para evaluar las propiedades texturales de los materiales sólidos. El análisis textural comprende la determinación de diferentes variables, entre las que destacan: a) *Área superficial específica*: superficie expuesta por unidad de masa del sólido; b) *Volumen específica de poro*: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido y c) *Diámetro de poro*: diámetro de la sección transversal de cada poro o cavidad.



Las propiedades texturales del soporte y de los catalizadores sintetizados en este trabajo se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, para ello se utilizó un equipo Autosorb-1 de la compañía Quantachrome Instruments. Antes de llevar a cabo las mediciones, las muestras de aproximadamente 0.3 g fueron desgasificadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. Este tratamiento tiene por objeto eliminar las moléculas adsorbidas en la superficie del material, principalmente agua, que interfieren en la adsorción de nitrógeno. La estimación de área superficial específica se basó aplicando en el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). El cálculo del volumen y tamaño de poro se realizó empleando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

2.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica termoanalítica presenta alta sensibilidad que nos permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos X. Dicha técnica se basa en el hecho de que los procesos de reducción de una especie, en una atmósfera reductora, dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química. En base a lo anterior, la información que nos puede brindar la caracterización de materiales por TPR son: identificación del estado de oxidación, grado de dispersión de las partículas, tamaño de partícula, interacción metal-soporte, etc.

Para el análisis de las muestras calcinadas, se emplearon aproximadamente 25 mg por cada catalizador, se efectuaron en el intervalo de temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, con una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y con flujo de $50\text{ cm}^3/\text{min}$ de una mezcla de 5% H_2/Ar . Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Auto Chem II modelo 2920 con un detector de conductividad térmica (TCD). El tratamiento térmico previo para la preparación de las muestras, se realizó en flujo de Ar de $50\text{ m}^3/\text{min}$ con una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$, misma que se mantuvo durante 1 hora.

2.4 Evaluación catalítica de los materiales

2.4.1.- Sistema de reacción y reactantes

Para la evaluación de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo de microreacción RXM-100. Este sistema cuenta con un sistema de control de gases y una unidad de reacción. Para un mejor análisis del efluente de la reacción, el equipo se encuentra acoplado a un cromatógrafo de gases.

El gas que se utilizó para la reacción fue metano (Infra 99.998% de pureza), sin embargo, para reducir la presión parcial del metano, y con ello favorecer la termodinámica de la reacción, se empleó un gas inerte, Argón (Infra 99.998% de pureza). La admisión de los gases de Ar y CH₄ se llevó a cabo mediante dos controladores de flujo másico (Brooks modelo 5850E).

En la figura 14 se muestra un esquema del arreglo experimental del sistema de microreacción RXM-100.

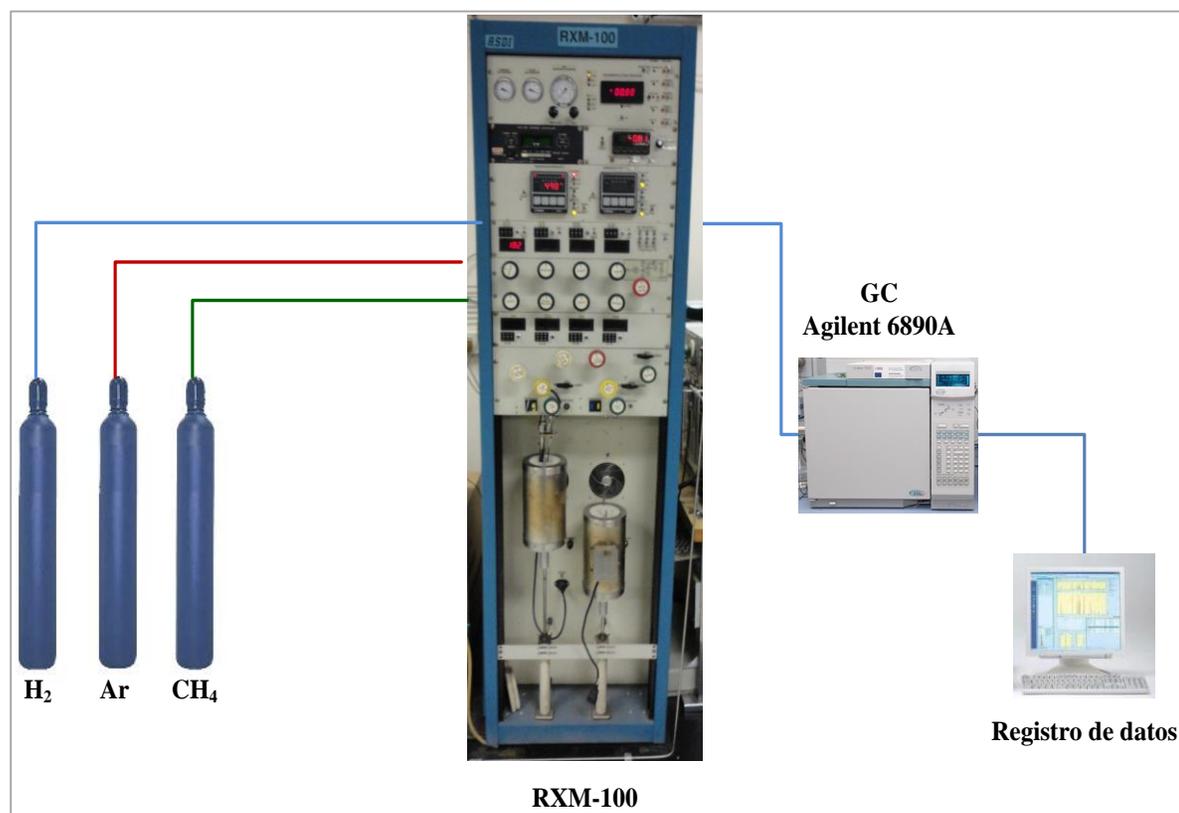


Figura 14.- Esquema del sistema de reacción para la descomposición catalítica de metano.



El reactor utilizado, hecho de acero inoxidable 316 en forma de “U” con dimensiones de $L = 212 \text{ mm}$ y $\varnothing = 10 \text{ mm}$, tiene un diámetro inicial de $\frac{1}{2}$ de pulgada que se reduce a $\frac{1}{4}$ de pulgada en su parte ascendente, después que los gases atraviesan el lecho del catalizador.

La hermeticidad del reactor se logró mediante conexiones roscadas de $\frac{1}{2}$ in y $\frac{1}{4}$ in, esto permitió además desmontar el reactor para cargar el catalizador y conectarlo nuevamente al equipo. En la figura 15 se muestra el reactor utilizado en la evaluación de los catalizadores [174].

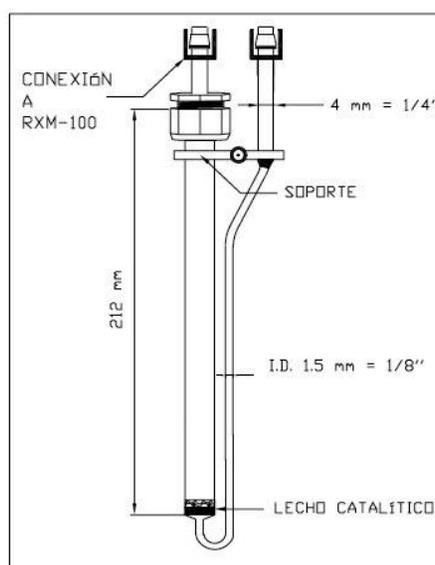


Figura 15.- Reactor de acero en forma de “U” empleado en la evaluación catalítica [174].

La temperatura de reacción se alcanzó mediante un horno cilíndrico ($T_{\text{max.}} = 1,000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) de una sola pieza, que se eleva o desciende neumáticamente con la ayuda de una plataforma. La temperatura se controló mediante una secuencia de calentamientos que se programó con un controlador de temperatura (The OMEGA, Serie CN8600) mismo que está acoplado a un termopar tipo K.

Una vez que los gases salen de reactor, pasan por un circuito que los direcciona a la entrada de un cromatografo de gases (GC) para su análisis. El efluente del reactor está compuesto por el H_2 producido, CH_4 sin reaccionar y Ar que se utilizó como diluyente. La presión total del sistema se midió con un transductor de alta presión (HPT) colocado en el manifold, antes de entrar al reactor. La presión total depende



principalmente de la presión de los gases de entrada y por la restricción del flujo que existe antes de entrar al GC.

2.4.2 Instrumentos para medición y análisis

El seguimiento de la reacción se efectuó en un cromatógrafo de gases (Agilent 6890-A) configurado para hacer muestreo en tiempo real del efluente del reactor. El muestreo se llevó a cabo a través de válvulas automáticas, el cual inyectó la muestra al cromatógrafo a un tiempo determinado. Cabe señalar que cuando no se realiza la inyección. La válvula desviaba la muestra proveniente del reactor a venteo.

El cromatógrafo contaba con dos detectores integrados: de conductividad térmica (TCD) y de ionización a la flama (FID), los cuales se encontraban acoplados en serie. Mediante el primer detector se pudo identificar la presencia de los gases de salida del reactor, el Ar, el H₂ producido y el CH₄ que no reaccionó; el empleo del segundo detector mejoró la sensibilidad para la detección de CH₄ (no detecta Ar e H₂).

Las áreas cromatográfica obtenidas sirvieron para calcular la conversión de CH₄ que reaccionó, tomando en cuenta que todo el hidrógeno producido es molecular y no se forman compuestos tipo C_xH_y, es decir, hidrocarburos ligeros.

La conversión del CH₄ en este sistema está dado por:

$$X_{CH_4}[\%] = \frac{1 - \frac{A_{FID}}{A_{FID_0}}}{1 + \left(y_{CH_4_0} \cdot \frac{A_{FID}}{A_{FID_0}} \right)}$$

donde:

* A_{FID} = Área cromatográfica obtenida del detector FID al tiempo t del análisis.

* A_{FID_0} = Área cromatográfica obtenida del detector FID al tiempo cero (área de calibración).

$y_{CH_4_0}$ = Fracción molar del CH₄ en la alimentación del reactor, 8%.



*En este caso se utilizó como referencia las áreas obtenidas del FID; sin embargo, también se puede emplear las áreas del TCD para el cálculo de la conversión.

2.4.3 Catalizador

Para que la masa de material cargado al reactor consistiera en catalizador con fases activas metálicas, se llevó a cabo la reducción *in situ*. Las muestras, aproximadamente 100 mg se cargaron al reactor sobre un lecho de lana de cuarzo compacto, la reducción se efectuó con flujo de H₂ (Infra 99.99%) a 20 ml/min durante una hora, la temperatura empleada fue diferente para cada muestra y dependía directamente de los resultados obtenidos del análisis de TPR.

2.4.4 Condiciones experimentales en la evaluación catalítica

Para determinar la temperatura de reacción, se realizó un barrido a diferentes temperaturas; una vez cargado el reactor con el catalizador, se calentó el reactor desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 550 °C, a esta temperatura de inició la medición con incrementos de 50 °C hasta los 800 °C, el tiempo de reacción en cada temperatura fue de 20 min (rampa de calentamiento de 2.5 °C/min). Una vez analizados los resultados del barrido, se seleccionaron las temperaturas en las cuales presentaron una mejor actividad para poder realizar la evaluación del material y así conocer con mayor detalle el comportamiento catalítico; con excepción de la muestra con níquel que se realizó una revisión bibliográfica de las temperaturas a las cuales es activo para la reacción de descomposición de metano.

La rampa de calentamiento fue de 30 °C/min se realizó con flujo de Ar (70 ml/min) para hacer inerte la atmosfera dentro del reactor antes de inyectar el CH₄, así como disminuir el efecto térmico en las particular del catalizador durante el calentamiento. El flujo total de los gases de reacción fue 75 ml/min (6 ml/min de CH₄) con $y_{CH_4} = 8\%$. En todos los casos la reacción se llevó a cabo a 1 atm de presión.



Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica se obtuvo información morfológica tanto del soporte, como de los catalizadores preparados. En la figura 16 a) y b) se presentan las micrografías correspondientes al soporte puro, es decir, la SBA-15, este material como se comentó en el capítulo anterior, fue preparado bajo las mismas condiciones reportadas en la literatura [159, 162]. La incorporación de las fases metálicas sobre dicho soporte se exhiben en las figuras (17–23) que corresponde a Ni, Cu, Co, Mn, Fe, Zn y W, respectivamente. En la figura 16 a) se observa un material poroso difícil de dimensionar, mientras que en la figura 16 b) tomada a una mayor magnificación es posible apreciar que el soporte SBA-15, consiste de muchas partículas aglomeradas con forma “tipo arroz”. También es posible notar que las aglomeraciones tienen un tamaño promedio de $1.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ de largo y $1.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$ de ancho. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura [175, 176]. El estudio de la morfología del soporte, nos sirvió de referencia para detectar cambios en la morfología del material después de depositarle la fase metálica para convertirlo en catalizador.

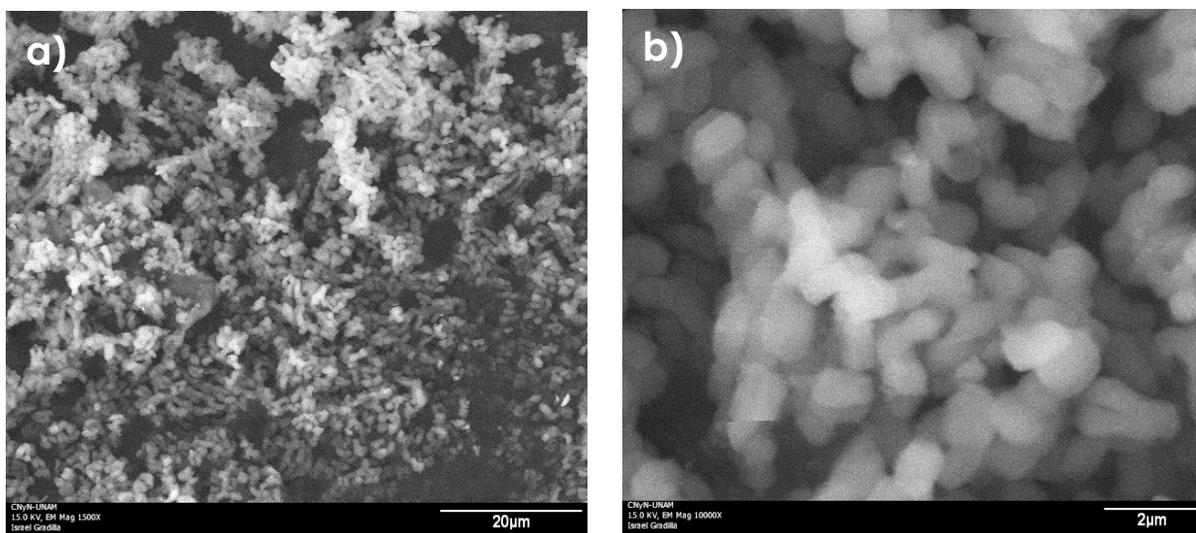


Figura 16.- Micrografías de SEM de la SBA-15.

En la figura 17 a) que corresponde a la muestra de Ni/SBA-15, se observa un material poroso más compacto que el soporte; la figura 17 b) es una magnificación a 10,000x en la misma muestra, en donde se aprecia que el material cambió totalmente su morfología, no es posible relacionarlo con alguna forma conocida, es decir, presenta agregados que no poseen una forma regular. Resultados similares ha sido reportado en la literatura [177].

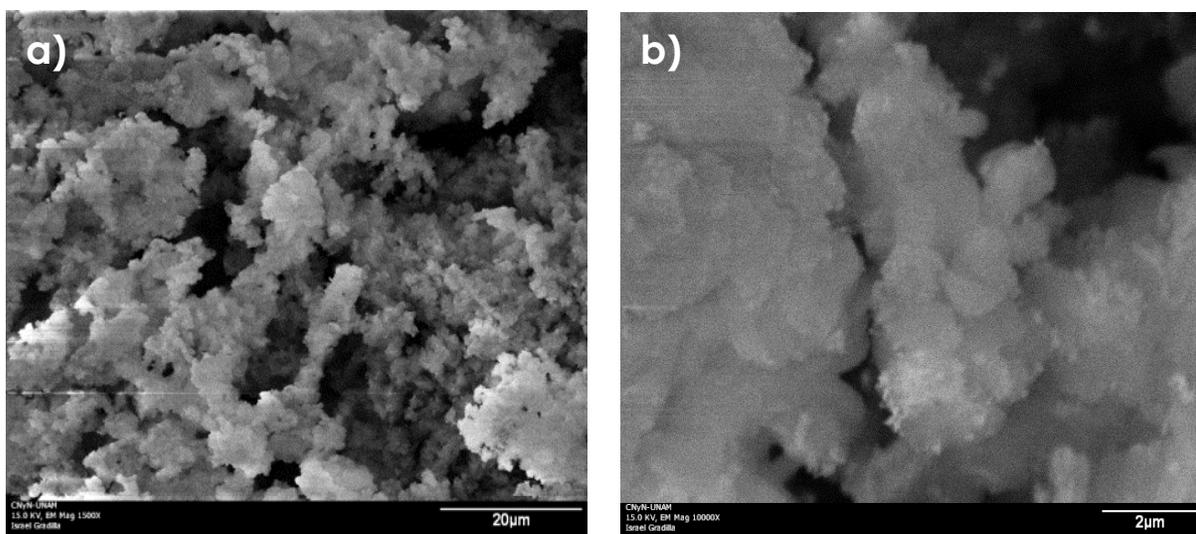


Figura 17.- Micrografías de SEM de la muestra M1.

En la figura 18 a) que corresponde al Cu/SBA-15 se observa un material poroso aparentemente menos compacto en comparación con el soporte y la muestra de Ni/SBA-15. En la magnificación a 10,000x mostrado en la figura 18 b) se aprecia que el material cambió totalmente su morfología, posee aglomerados más alargados en comparación a la longitud observada en los aglomerados del soporte (figura 16 b), no fue posible estimar la medida de su longitud, sin embargo, el valor del ancho promedio fue de $0.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Este material presentó formas “tipo fibras” semejante a los reportadas en la literatura al depositar el cobre sobre la SBA-15 [178].

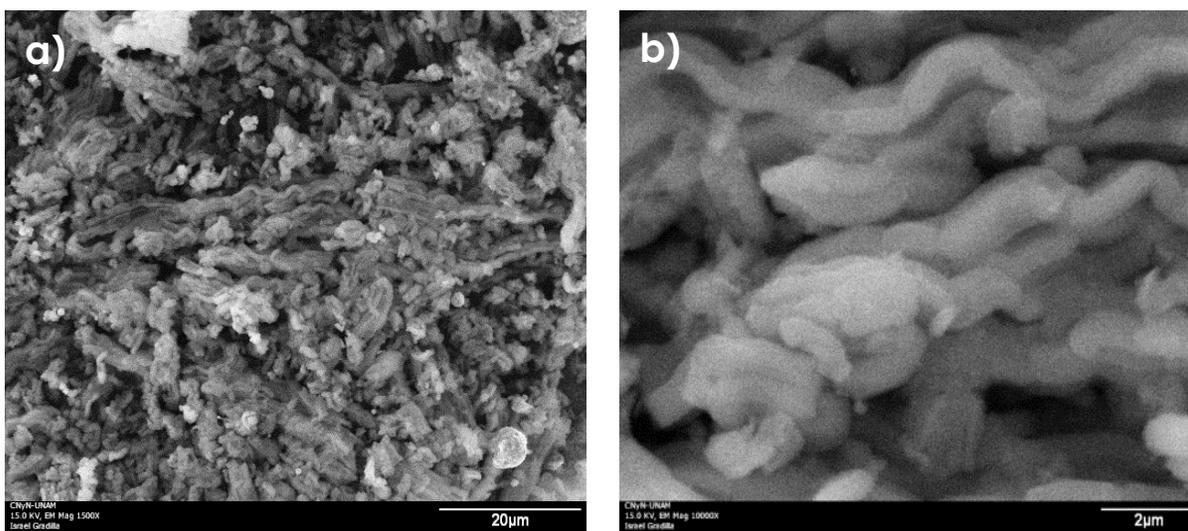


Figura 18.- Micrografías de SEM de la muestra M2.

Al depositar cobalto sobre la SBA-15, se observó un material poroso menos compacto que el soporte puro y las muestras M1 y M2 antes mencionadas, como se aprecia en la figura 19 a). En la figura 19 b), es posible notar que el material cambió su morfología con respecto al soporte, no fue posible medir la longitud y ancho de los aglomerados. Es posible notar que posee cierta similitud en su morfología a la presentada por la muestra anterior (M2) pero con aglomeraciones de mayor tamaño. Presentó formas “tipo trigo”, similares a lo reportado en la literatura [179].

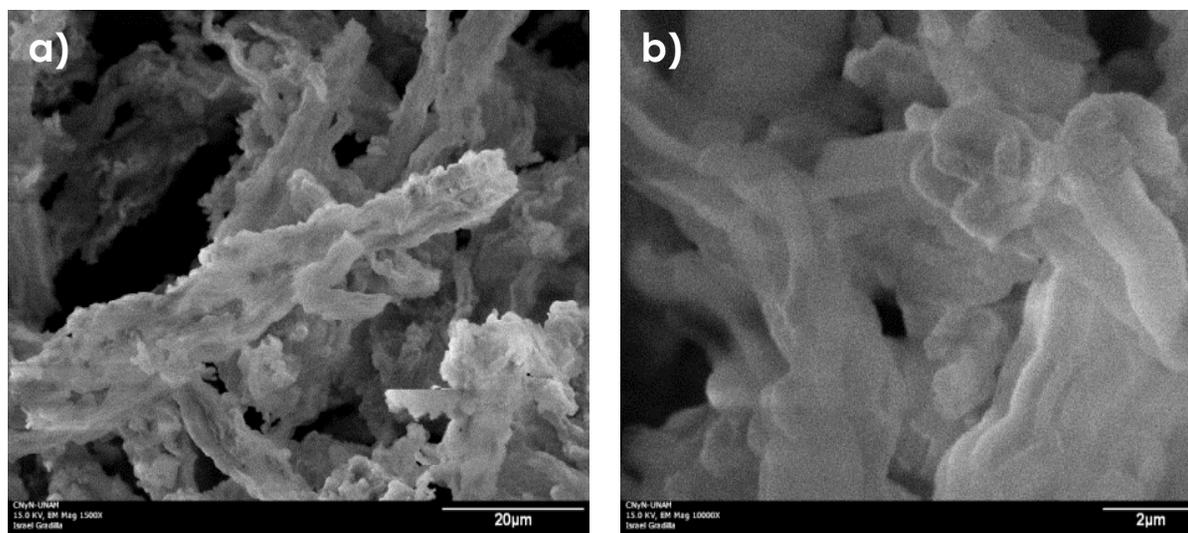


Figura 19.- Micrografías de SEM de la muestra M3.

En la figura 20 a) que corresponde al material Mn/SBA-15 se observó un material poroso menos compacto que el soporte y que la muestra M1 pero más compacto que la muestra anterior (M3). Esto es más evidente en la figura 20 b), es posible notar que el material cambió su morfología con respecto al soporte, no es posible medir la longitud de los aglomerados pero si el ancho, siendo $0.5 \pm 0.06 \mu\text{m}$. Presentó aglomerados formas “tipo cuerdas”, indefinidas principalmente.

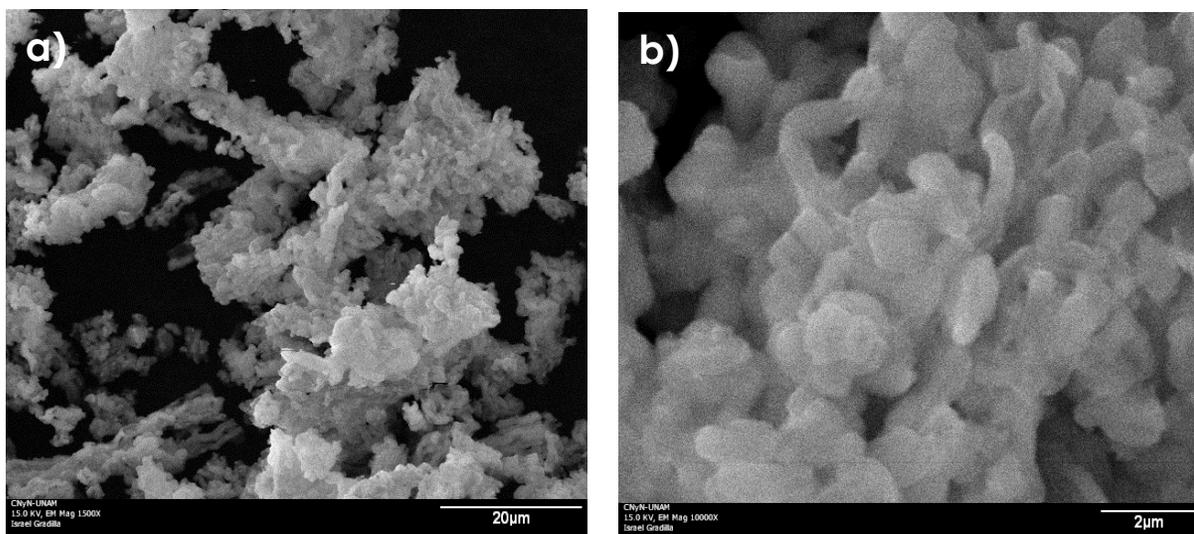


Figura 20.- Micrografías de SEM de la muestra M4.

En la magnificación a 1,500x que se muestra en la figura 21 a), correspondiente al material Fe/SBA-15, se observó al igual que los materiales anteriores un material poroso. Con respecto a la figura 21 b), es posible notar que el material cambió su morfología con respecto al soporte y a todos los materiales anteriores (M1–M5), los aglomerados son pequeños con respecto a las muestras anteriores que se analizaron. Exhibió formas “tipo esféricas” siendo de $600 \pm 60 \text{ nm}$ de diámetro.

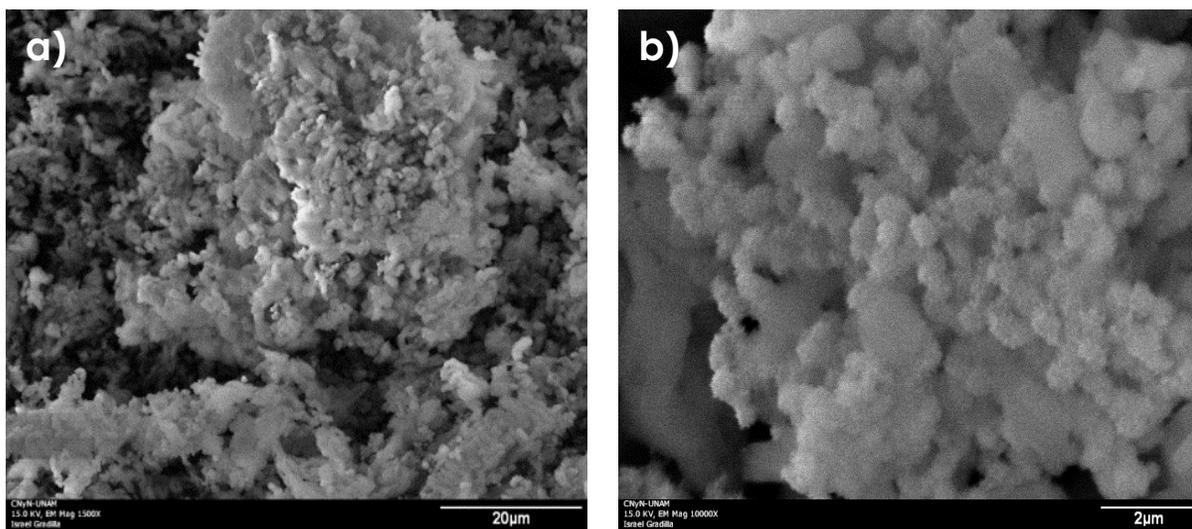


Figura 21.- Micrografías de SEM de la muestra M5.

En la figura 22 a) que corresponde al material Zn/SBA-15 se observa un material compacto con forma de estalactitas y estalagmitas con trozos de material adherido a él con diversas formas. No presentó similitudes en su morfología a los materiales anteriores (M1–M6). Con respecto a la imagen de la figura 22 b) nos confirma que la morfología en relación al soporte y a las muestras anteriores es totalmente diferente, aparenta una única pieza formada de capas, que además pueden observarse pequeños trozo de material con forma irregular adherido sobre este.

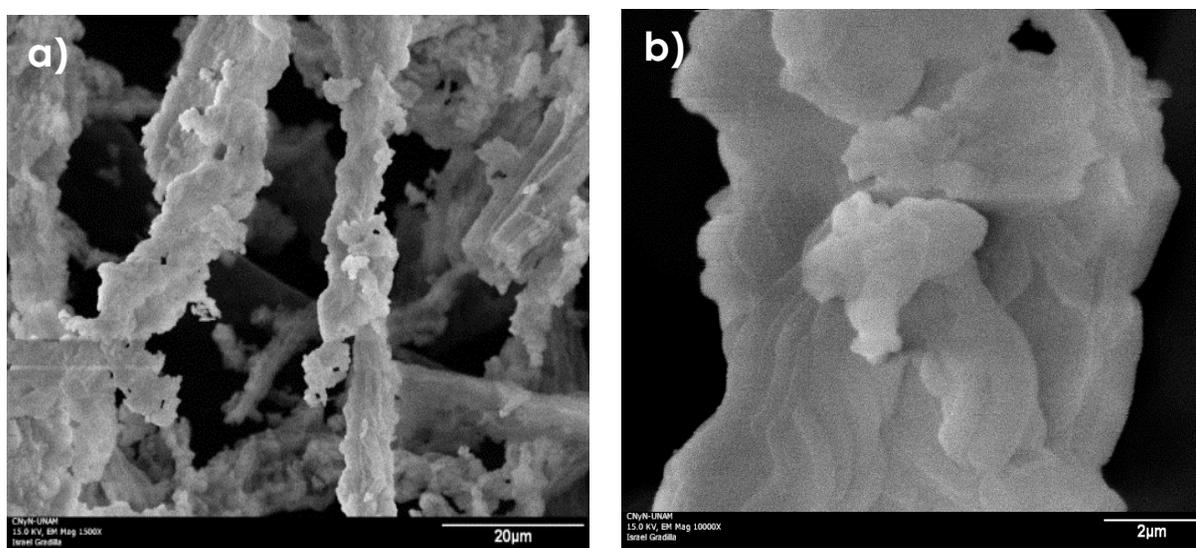


Figura 22.- Micrografías de SEM de la muestra M6.

En la figura 23 a) se muestra la imagen del material W/SBA-15, se observa un material poroso menos compacto que el soporte y que la muestra M1, pero más compacto que la muestra M3. Esto es más evidente en la figura 23 b), es posible notar que el material cambió su morfología con respecto al soporte, no fue posible medir la longitud de los aglomerados, pero si el ancho, siendo de $0.6 \pm 0.05 \mu\text{m}$. Presentó formas “tipo cuerdas”, indefinidas principalmente, con aparente similitud a la muestra M4, se encontró que muestra cierta semejanza al material reportado en la literatura [180].

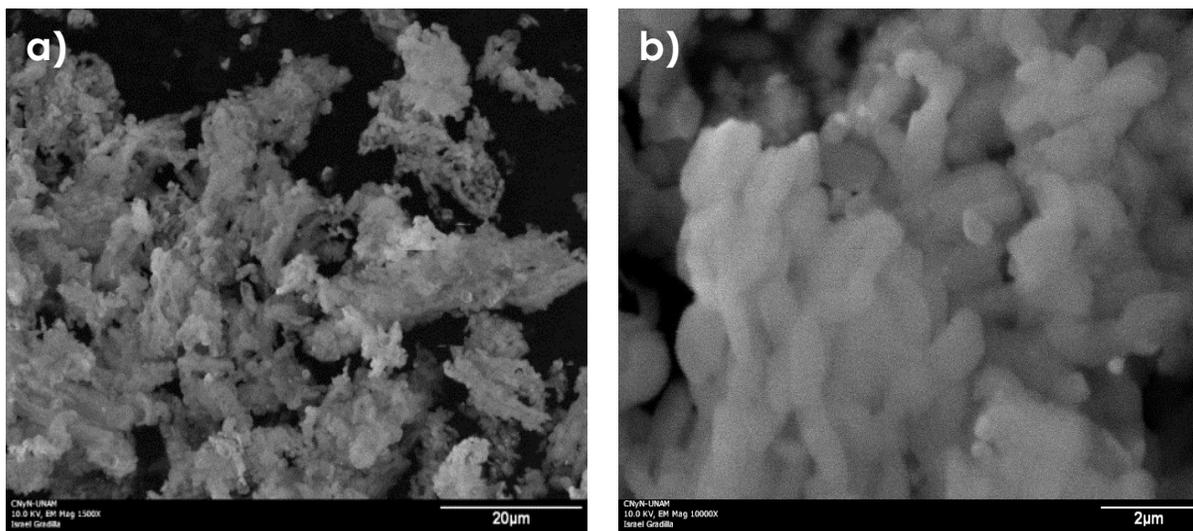


Figura 23.- Micrografías de SEM de la muestra M7.

3.1.2 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Se determinó la composición química de los materiales mediante el análisis de EDS, se muestra un espectro típico en la figura 24 que corresponde al material de Ni/SBA-15, identificado como M1. En el espectro se observa el porcentaje atómico de los elementos químicos presentes en el material, en este caso 63% de O, 26% de Si y 11% de Ni, además de información correspondiente al porcentaje en peso.

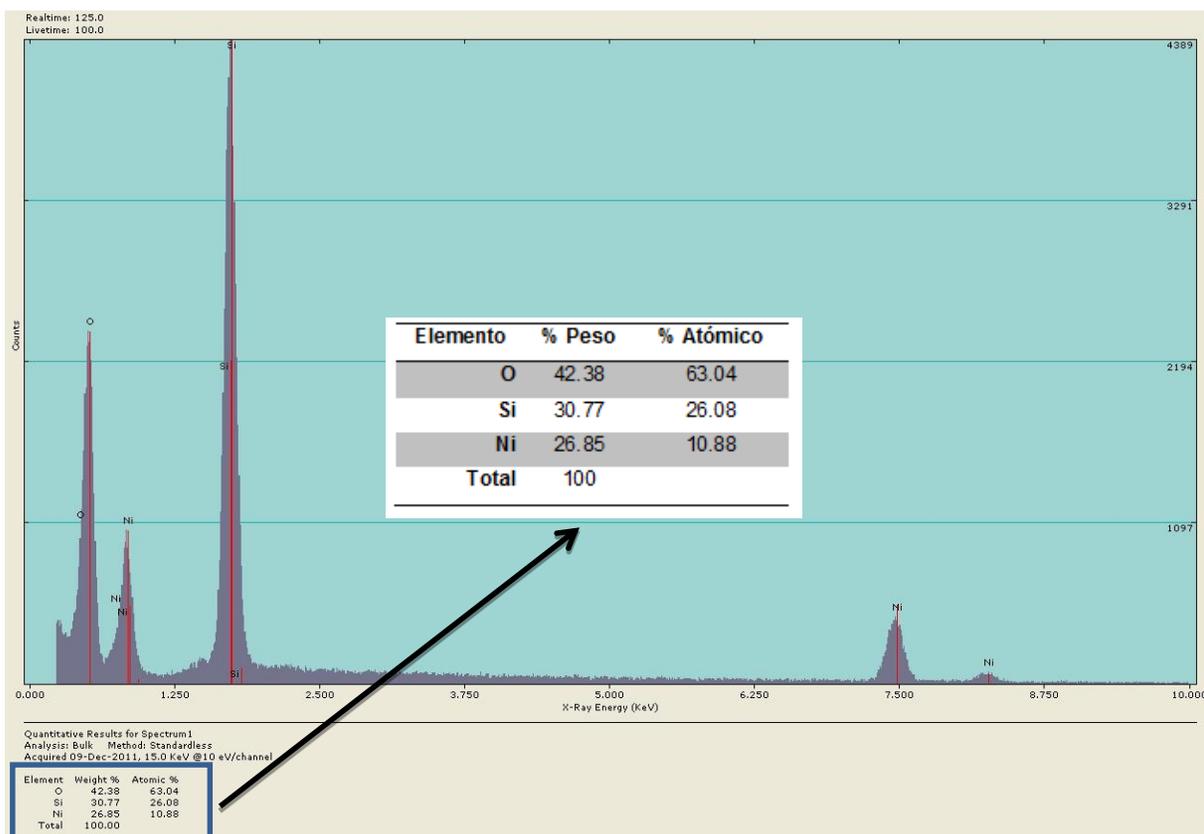


Figura 24.- Espectrograma típico obtenido mediante EDS de la muestra M1.

Un resumen de los resultados de EDS para todas las muestras se presenta en la tabla 6. Se observa que el contenido experimental del metal en por ciento atómico fue de 10.9%, 7.5%, 8.9%, 9.1%, 8.5%, 12.1% y 7.8% para las muestras identificadas como M1 hasta M7, respectivamente. Comparando con el contenido teórico que fue para todos de 0.0073 moles, este valor corresponde a 12.8% atómico de las cargas metálicas para cada uno de las muestras, por lo tanto, hubo una diferencia en las cargas metálicas de: 1.9% de Ni en M1, 5.3% de Cu en M2, 3.9% de Co en M3, 3.7% de Mn en M4, 4.3% de Fe en M5, 0.7% de Zn en M6 y 5.0% de W en M7.

**Tabla 6.-** Porcentajes atómicos de los materiales sintetizados obtenidos por EDS.

% atómico									
Muestra	O	Si	Ni	Cu	Co	Mn	Fe	Zn	W
SBA-15	66.6	33.3	0	0	0	0	0	0	0
M1	63.0	26.1	10.9	0	0	0	0	0	0
M2	63.9	28.6	0	7.5	0	0	0	0	0
M3	63.7	27.4	0	0	8.9	0	0	0	0
M4	71.3	19.6	0	0	0	9.1	0	0	0
M5	65.3	26.2	0	0	0	0	8.5	0	0
M6	62.7	25.2	0	0	0	0	0	12.1	0
M7	64.6	27.6	0	0	0	0	0	0	7.8

3.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 25 se presenta el difractograma de rayos X del soporte SBA-15 sintetizado en este trabajo. No se observan picos característicos de la SBA-15 que nos indiquen la presencia de un material cristalino, por el contrario se observa una señal ancha entre 15° y 30° en 2θ , se le atribuye a la naturaleza amorfa de la sílica, material del que está hecho las paredes de los poros del soporte [181–183]. Mientras que en la figura 26 se presenta el patrón correspondiente al soporte SBA-15 de ángulos bajos, (ICDD No. 00-058-0344, ver anexo B), en ella se observa tres señales definidas. La señal de mayor intensidad aparece en 1.0° , mientras que los otros dos aparecen en 1.6° y 1.9° . Estas reflexiones están asociados a los planos (100), (110) y (200), respectivamente. La presencia de estos picos y su intensidad relativa indica la existencia de un alto grado de ordenamiento de los poros, así como un arreglo de simetría tipo hexagonal, característico de la SBA-15, que coinciden con las reflexiones reportadas en la literatura [159, 162, 184, 185]. De la señal principal correspondiente al plano (100) se le determinó una distancia interplanar, d_{100} , igual a 88 \AA ; con un parámetro de celda unitaria, a_0 , igual a 102 \AA , que indica la distancia entre el centro de dos poros contiguos (figuras 11 y 12).

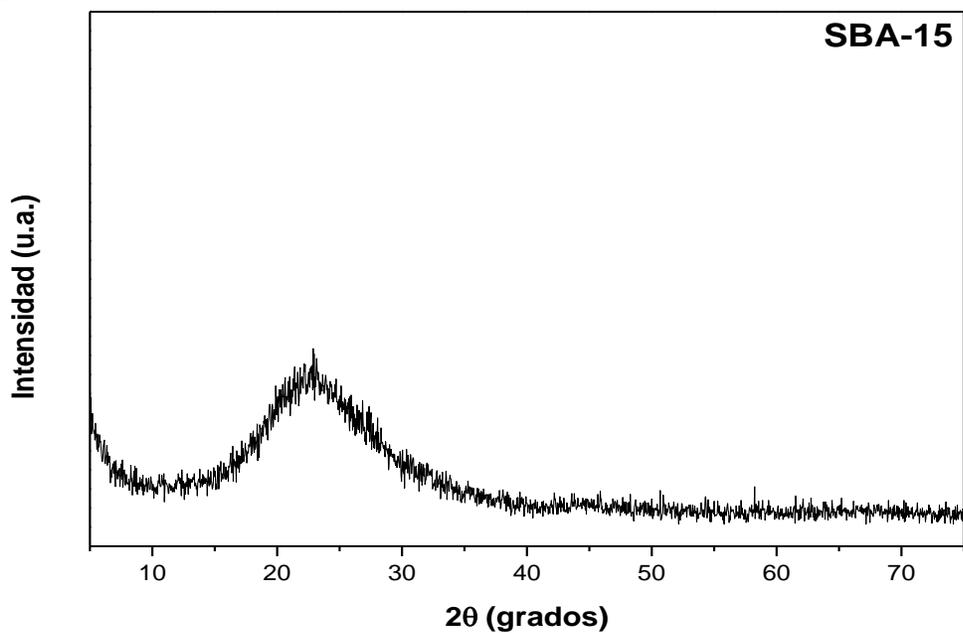


Figura 25.- Patrón de difracción de rayos X de ángulos altos de la SBA-15.

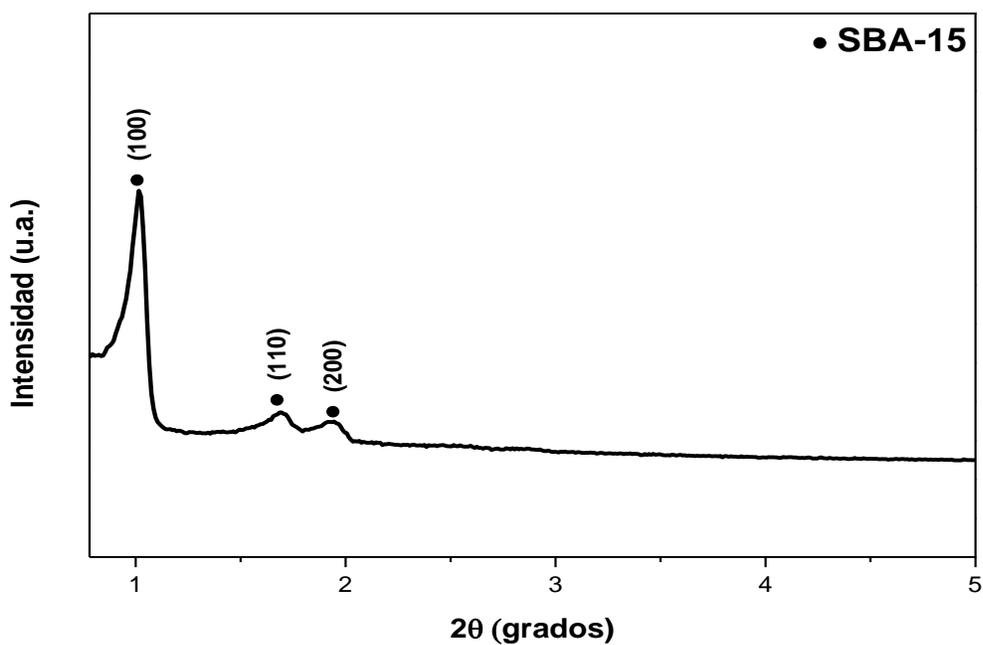


Figura 26.- Patrón de difracción de rayos X de ángulos bajos de la SBA-15.



En la figura 27 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido de la muestra M1, así como el difractograma del soporte como referencia para indicar la presencia de fases cristalinas en M1. Se observa la existencia de tres reflexiones, lo cual nos indica la presencia de óxido de níquel (NiO) sin trazas de otras fases, localizados en $2\theta = 37.4^\circ$, 43.4° y 63.1° , que corresponden a los planos (111), (200) y (220) respectivamente, estas señales son similares al patrón de difracción estándar de NiO obtenido de la base de datos de ICDD (tarjeta No. 00-004-0835, ver anexo B).

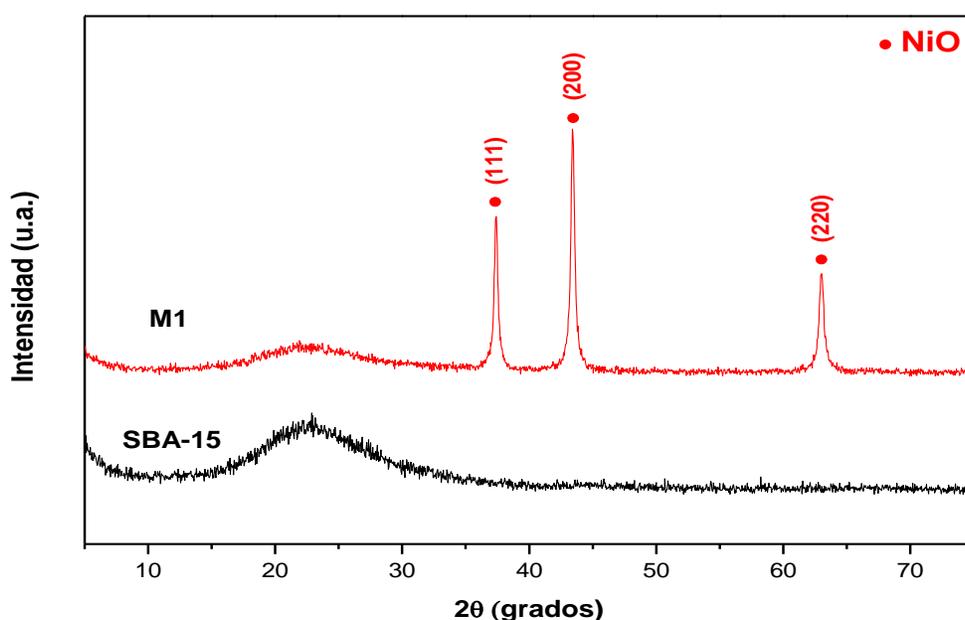


Figura 27.- Patrones de difracción de rayos X de la muestra M1 y de la SBA-15.

Los patrones de difracción obtenidos de la muestra M2 y de la SBA-15 se muestran en la figura 28, de igual forma que la figura anterior, el difractograma de la SBA-15 se adjuntó con la finalidad de indicar la ausencia de fases metálicas y compararla con la muestra identificada como M2. En el difractograma de la muestra M2 se puede apreciar claramente varias señales en los ángulos en 2θ : 32.6° , 35.6° , 35.8° , 38.6° , 38.9° , 46.3° , 48.8° , 53.5° , 58.3° , 61.5° , 65.8° , 66.3° , 68.2° y 72.4° , característicos debido a la presencia de la fase cristalina de óxido de cobre (ICDD No. 00-005-0661, ver anexo B).

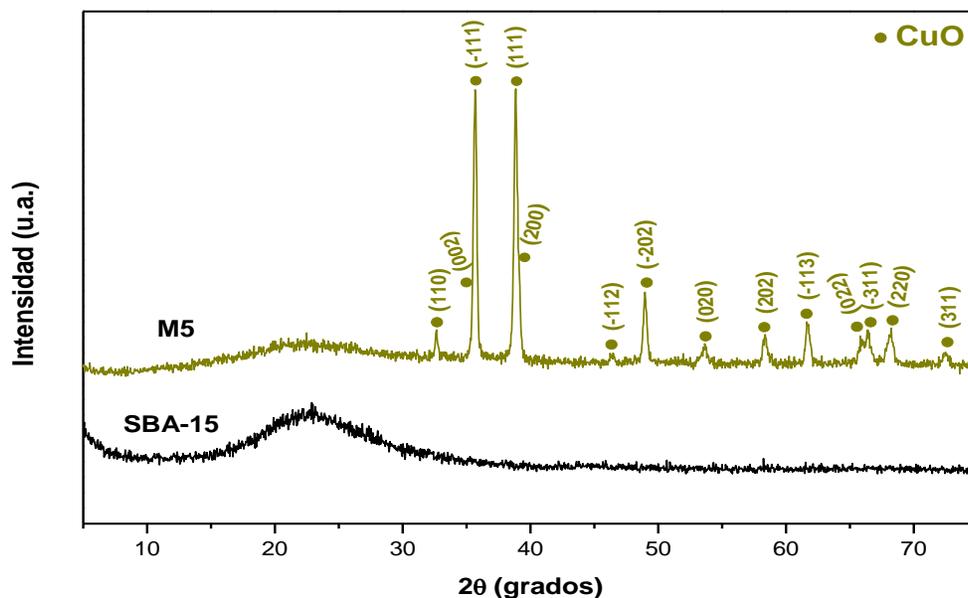


Figura 28.- Patrones de difracción de rayos X de la muestra M2 y de la SBA-15.

En la figura 29 se muestran los patrones de difracción obtenidos del soporte y de muestra M3. Se observan ocho señales en $2\theta = 19.2^\circ$, 31.3° , 36.9° , 38.8° , 44.9° , 56.0° , 59.5° y 65.4° , las cuales corresponden a la presencia de la fase cristalina de Co_3O_4 (ICDD No. 00-042-1467, ver anexo B). No se detectó otra fase en este material.

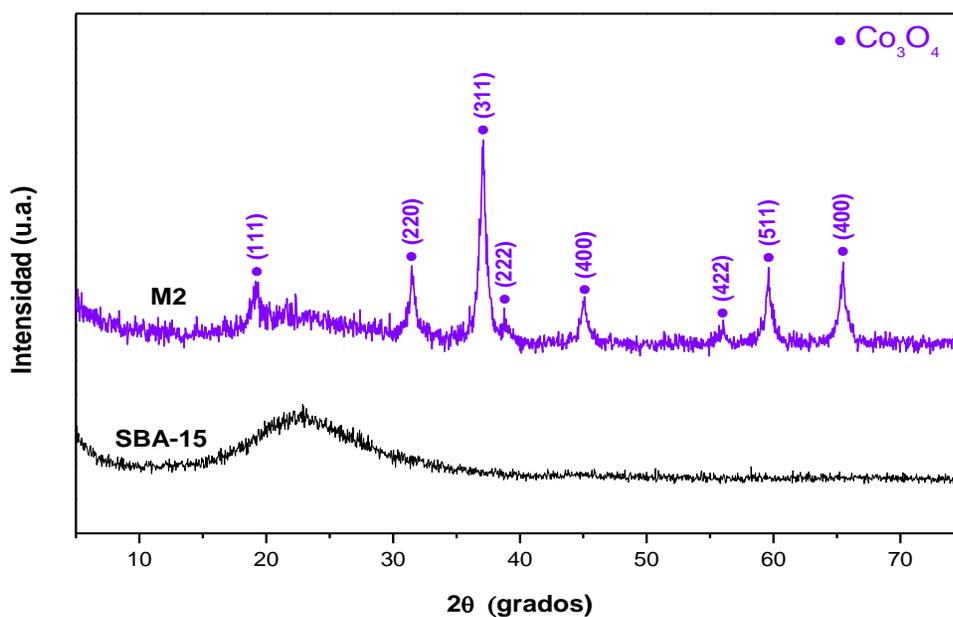


Figura 29.- Patrones de difracción de rayos X de la muestra M3 y de la SBA-15.



La figura 30 muestra los patrones de difracción obtenidos de la muestra M4 soportada en SBA-15, y el patrón de difracción del soporte puro. En el difractograma del catalizador identificado como M4, se detectaron ocho señales en los ángulos 28.8° , 37.5° , 40.9° , 42.9° , 56.7° , 58.8° , 64.9° y 72.4° en 2θ , que corresponden a la presencia de la fase cristalina de óxido de manganeso (ICDD No. 00-024-0735, ver anexo B). Además, se observó que el patrón de difracción del material presentan reflexiones anchas y de baja intensidad, este hecho puede atribuirse a la presencia de cristales nanométricos de MnO_2 [186].

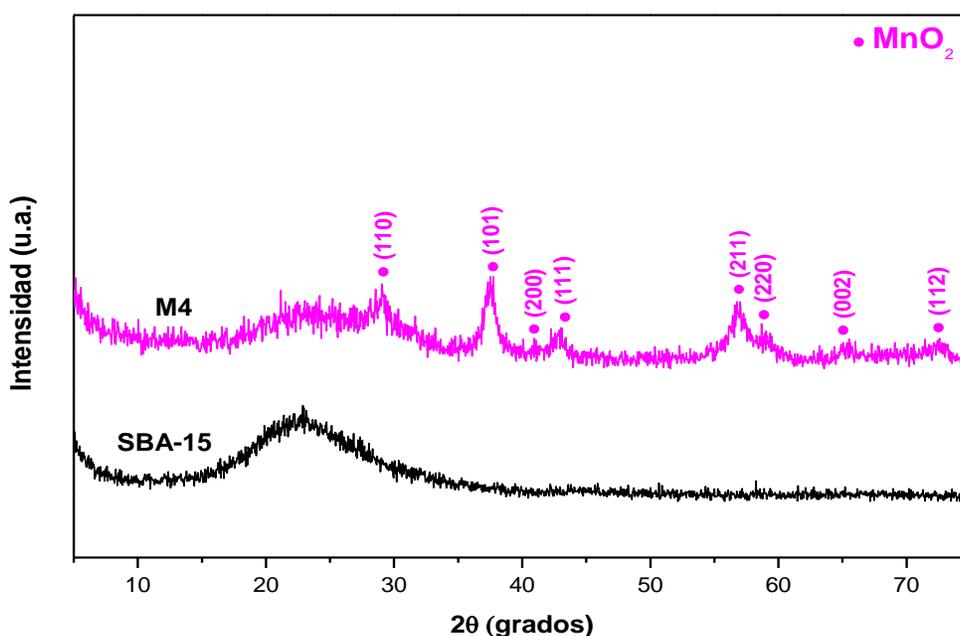


Figura 30.- Patrones de difracción de rayos X de la muestra M4 y de la SBA-15.

Los difractogramas del soporte y de la muestra M5 se presentan en la figura 31. En el patrón de difracción de la muestra M5 es posible notar varias señales en $2\theta = 24.2^\circ$, 33.2° , 35.7° , 40.9° , 49.4° , 54.1° , 57.3° , 57.7° , 62.5° , 64.0° , 69.5° y 72.0° , correspondientes a la presencia de la fase cristalina de Fe_2O_3 (ICDD No. 00-033-0664, ver anexo B).

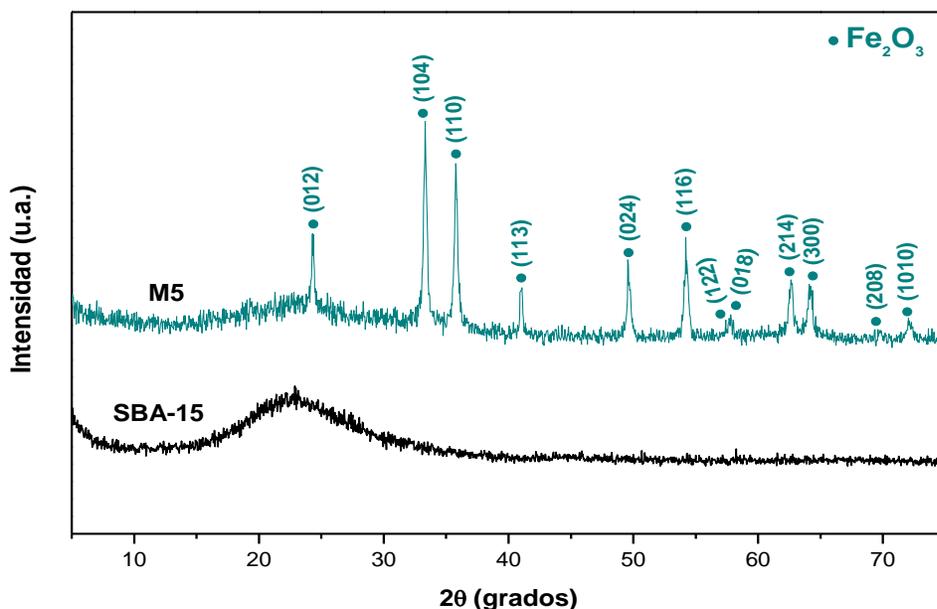


Figura 31.- Patrones de difracción de rayos X de la muestra M5 y de la SBA-15.

Los patrones de difracciones mostrados en la figura 32 corresponden al soporte SBA-15 y la muestra M6. En el difractograma perteneciente al catalizador M6 se muestra una señal ancha entre 15° y 35° en 2θ . Resultados semejantes fueron obtenidos por Moosavi A. *et al.* y Lu Q. *et al.* [187, 188], quienes atribuyeron este comportamiento a la incorporación de óxido de zinc en las paredes de los poros de la silica mesoporosa, obteniéndose así una señal de un material amorfo, otros autores sugieren la formación de nanopartículas de óxido de zinc muy pequeñas con una alta dispersión en el soporte, y por tanto no es posible detectarlos por difracción de rayos X [189–192]. Sin embargo, mediante la técnica de EDS se comprobó la presencia de zinc en la muestra M6.

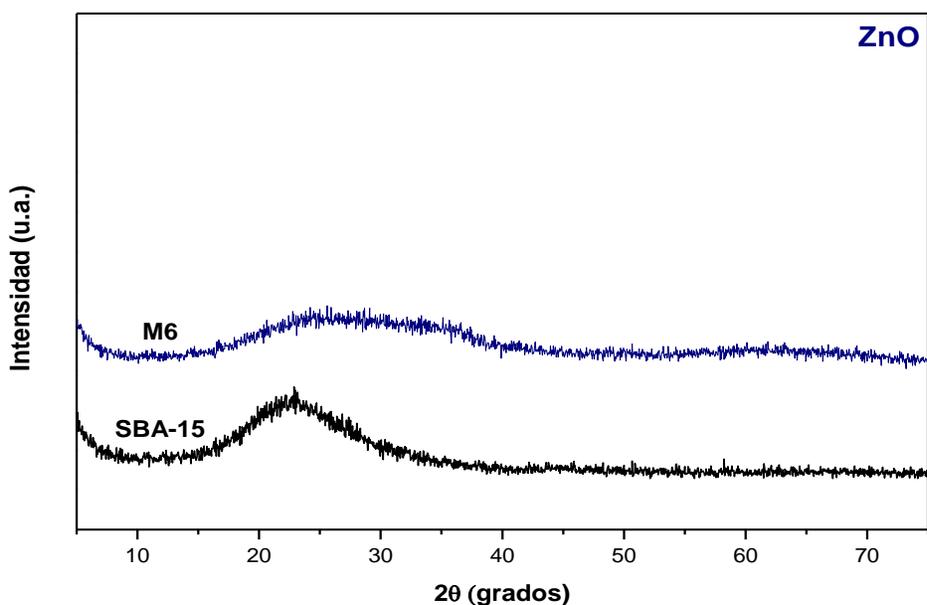


Figura 32.- Patrones de difracción de rayos X de la muestra M6 y de la SBA-15.

En la figura 33 se muestran los patrones de difracción obtenidos del soporte y de la muestra M7. En el patrón de difracción de la muestra M7 es posible notar varias señales en 2θ , la de mayor intensidad aparece en 23.0° , seguida de dos señales de intensidad muy cercana en 23.5° y 24.2° , para luego continuar con señales de menor intensidad en 26.5° , 28.4° , 33.2° , 34.2° , 35.5° , 41.8° , 47.2° , 48.2° , 49.8° , 50.5° , 53.3° , 54.1° , 54.7° y 55.8° , que corresponden a la presencia de la fase cristalina de WO_3 (JCPDS No. 20-1324, ver anexo B).

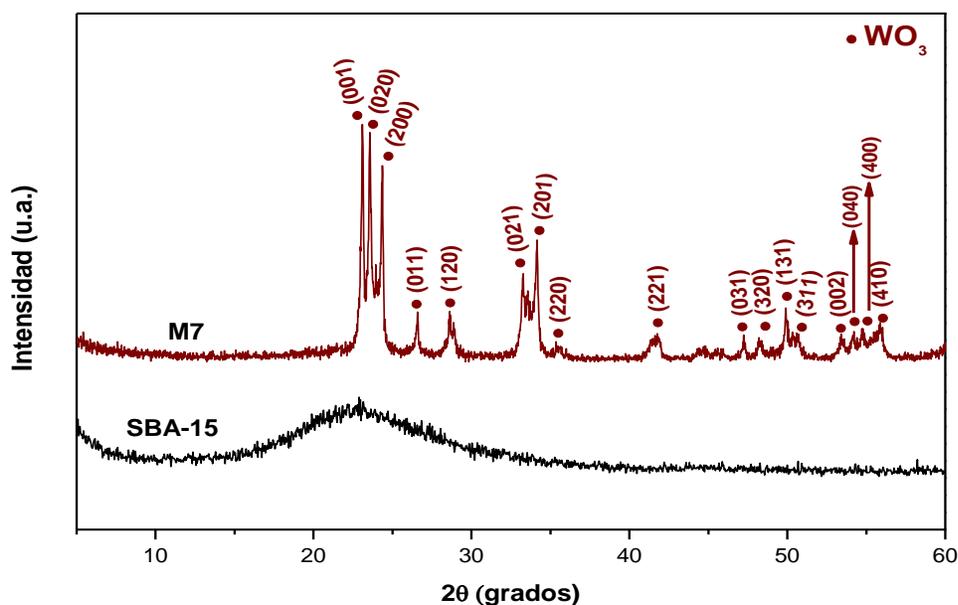


Figura 33.- Patrones de difracción de rayos X de la muestra M7 y de la SBA-15.

3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la figura 34 se muestran las micrografías correspondientes a la SBA-15, en donde se observa claramente el arreglo mesoporoso altamente ordenado del material, que concuerda con los resultados obtenidos por XRD. La figuras 34 a) y f) presentan micrografías con canales bien definidos, capturadas cuando el haz de electrones es perpendicular al eje del poro, la distancia medida entre los canales fue de ~6 nm. Mientras que, en las figuras 34 b), c) y d), se pueden distinguir el arreglo hexagonal altamente ordenado de poros cilíndricos, tomada cuando el haz de electrones es paralelo al eje del poro, el diámetro de poro medido fue de ~6.2 nm. Finalmente, en la figura 34 e) es posible notar las dos orientaciones en la misma micrografía.

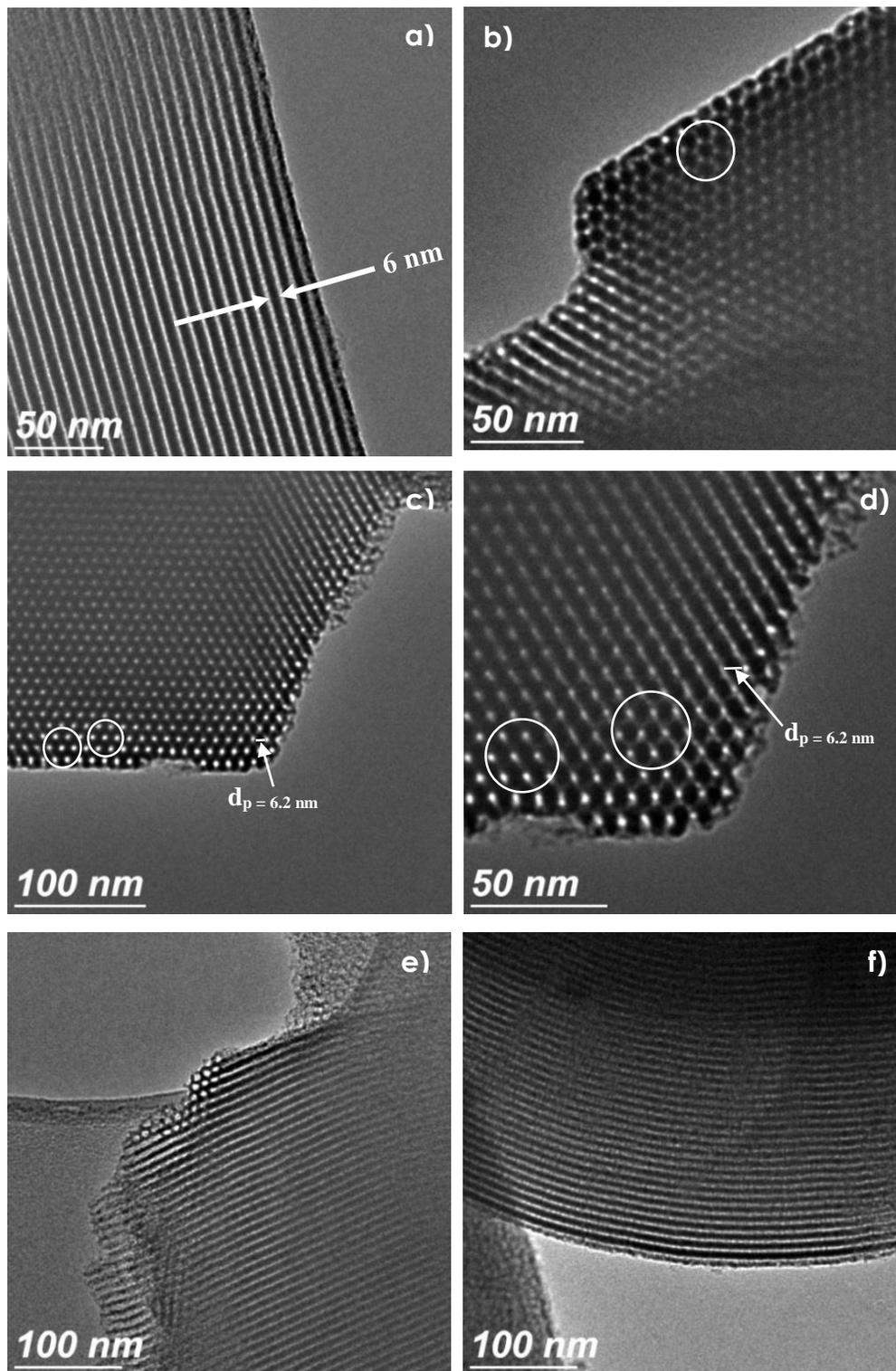


Figura 34.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la SBA-15.

Se aprecia en la figura 35 que la estructura ordenada de la SBA-15 se conservó tras la incorporación del níquel para formar el catalizador. Las partículas de óxido de níquel (zonas oscuras) muestran formas irregulares, algunas de ellas parecen incorporarse en los poros, como se observa en las figuras 35 a), c) y d). Otras más aparentan adaptarse a la estructura de los canales mostrados en las figuras 35 b) y d). Además, también es posible notar en las figuras 35 a) y 35 d) (muestran ambas orientaciones) partículas significativamente más grandes que el diámetro de los poros, que crecieron sobre la superficie externa del soporte (indicadas con flechas negras). Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura [193, 194].

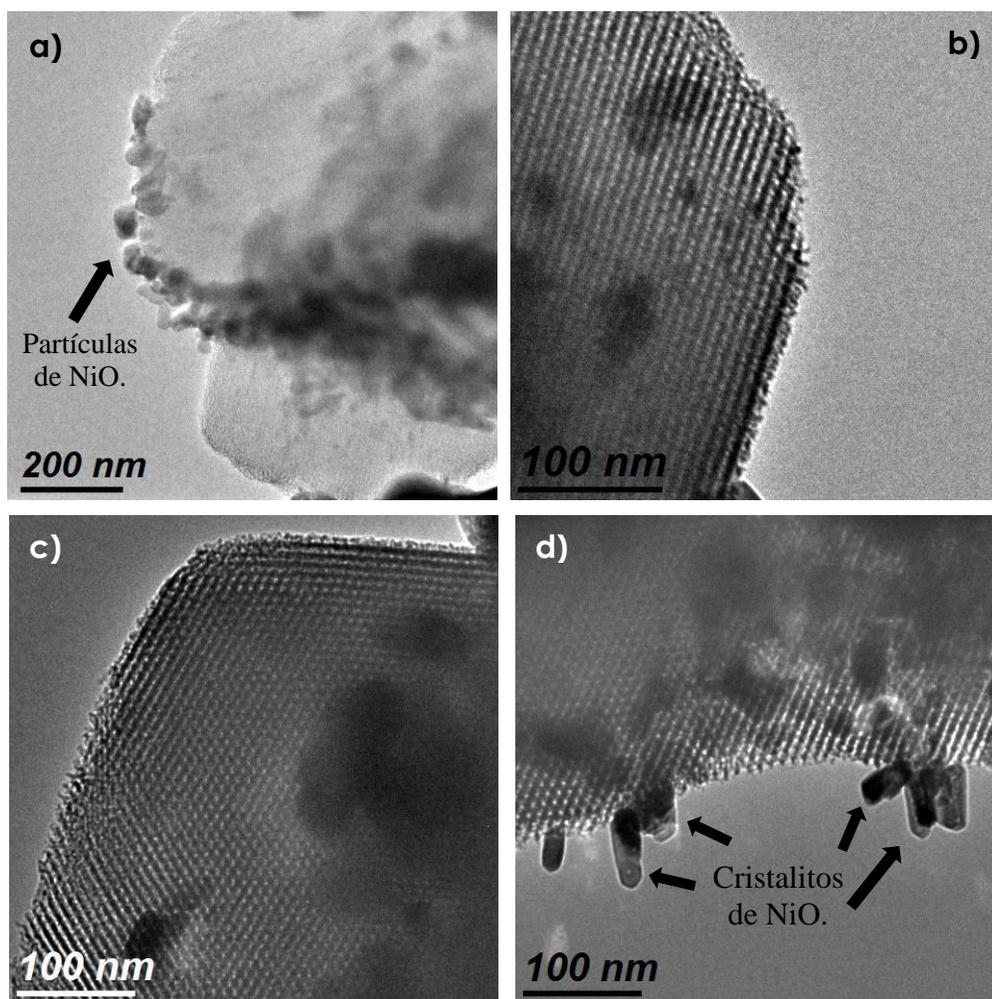


Figura 35.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M1.

Las micrografías de las figuras 36 a) – d) corresponden a la muestra Cu/SBA-15, las cuales muestran un arreglo hexagonal de poros uniformes, lo cual justifica el alto ordenamiento del material mesoestructurado. Además nos confirma que no hubo cambios significativos en la estructura tras la incorporación del Cu. No se observaron partículas de CuO en las imágenes de TEM de las figuras 36 a) y b), de acuerdo a Xu Y. *et al.* [195] esto podría indicar su alta dispersión en los poros de la SBA-15 probablemente originado de una pequeña cantidad de carga de óxido de cobre. No obstante, solo una pequeña cantidad de partículas relativamente grandes pueden apreciarse sobre la superficie de la sílica mesoporoso de las figuras 36 c) y d). En general, se puede concluir que se presenta una buena dispersión. Resultados similares han sido reportados en la literatura [196].

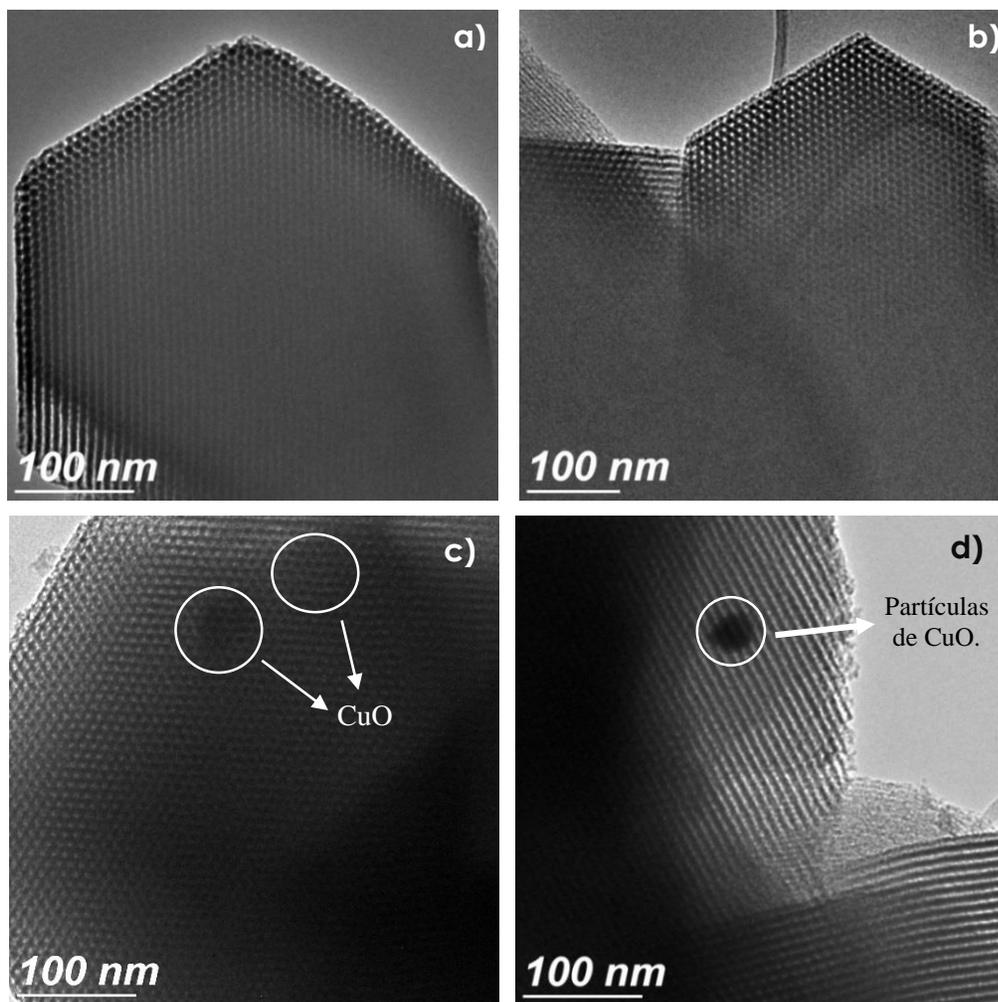
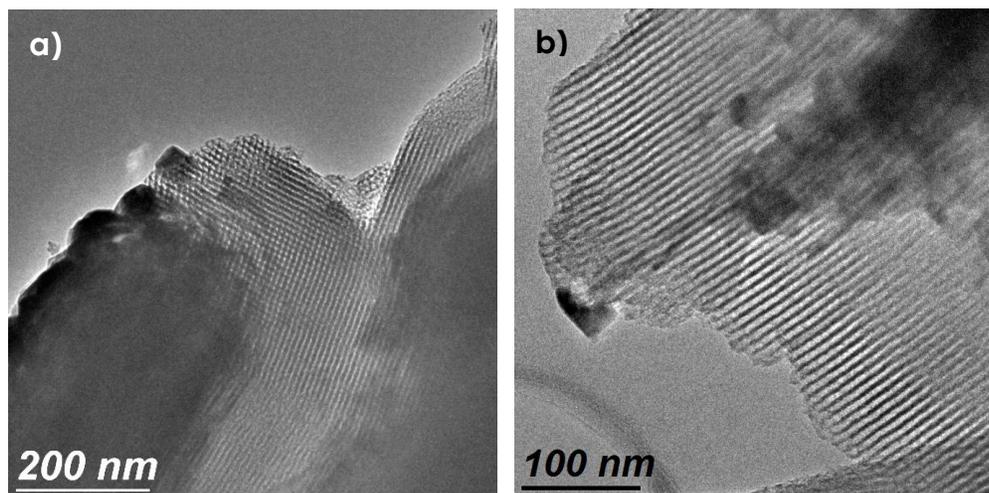


Figura 36.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M2.



En el caso de la muestra de Co/SBA-15, la morfología mostrada en las figuras 37 a) – c, se observó un arreglo altamente ordenado, lo cual nos indica que también se preservó la disposición ordenada de canales de la SBA-15 tras la impregnación del cobalto. De acuerdo a Bin F. *et al.* [197] las regiones con contrastes oscuros de las figuras 37 a) y c), pueden atribuirse principalmente a la presencia de partículas aglomeradas de óxido de cobalto sobre la superficie de los poros. La micrografía de la figura 37 b) presenta de igual manera partículas aglomeradas de óxido de cobalto sobre la superficie de los canales del soporte. Estos resultados corroboran la presencia de las reflexiones anchas y de relativa baja intensidad observado en el difractograma de XRD. En la micrografía de alta resolución de la figura 37 d), se observan planos cristalinos de una nanopartícula de Co_3O_4 con una distancia interplanar de 2.43 Å, que corresponde al plano (311), de acuerdo a la tarjeta cristalográfica de dicho material (ICDD No. 00-042-1467, ver anexo B). Resultados similares han sido reportados en la literatura [198, 199].



continúa en la página siguiente ...

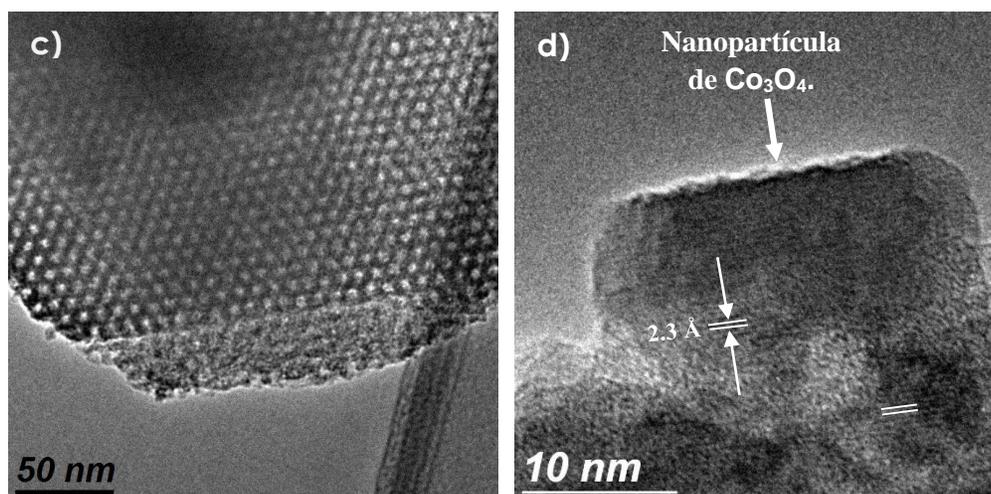


Figura 37.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M3.

La morfología mostrada en las micrografías de las figuras 38 a) – c) se observan que al igual que las anteriores muestras, se conservó la estructura mesoporosa altamente ordenada característico de la SBA-15 tras la incorporación del óxido de manganeso. Se aprecia en la figura 38 a) puntos oscuros que sugieren la presencia de óxido de manganeso en el interior de los poros. Para las figuras 38 b) y c) es posible distinguir contrastes en color oscuro, que indican la incorporación del manganeso sobre la superficie de los canales del soporte, además algunos cristales de mayor tamaño que los canales y poros que crecieron fuera del soporte, como se indica en la figura 38 (c) señalado con flechas blancas. Estos resultados están relacionados con la presencia de señales anchas y de baja intensidad en el difractograma de XRD, lo cual confirman la formación y aglomeración de nanopartículas de MnO_2 sobre el soporte. La micrografía de la figura 38 d) se muestra una nanopartícula con una distancia interplanar de 1.43 Å que corresponde al plano cristalino (002) del MnO_2 (ICDD No. 00-024-0735, ver anexo B).

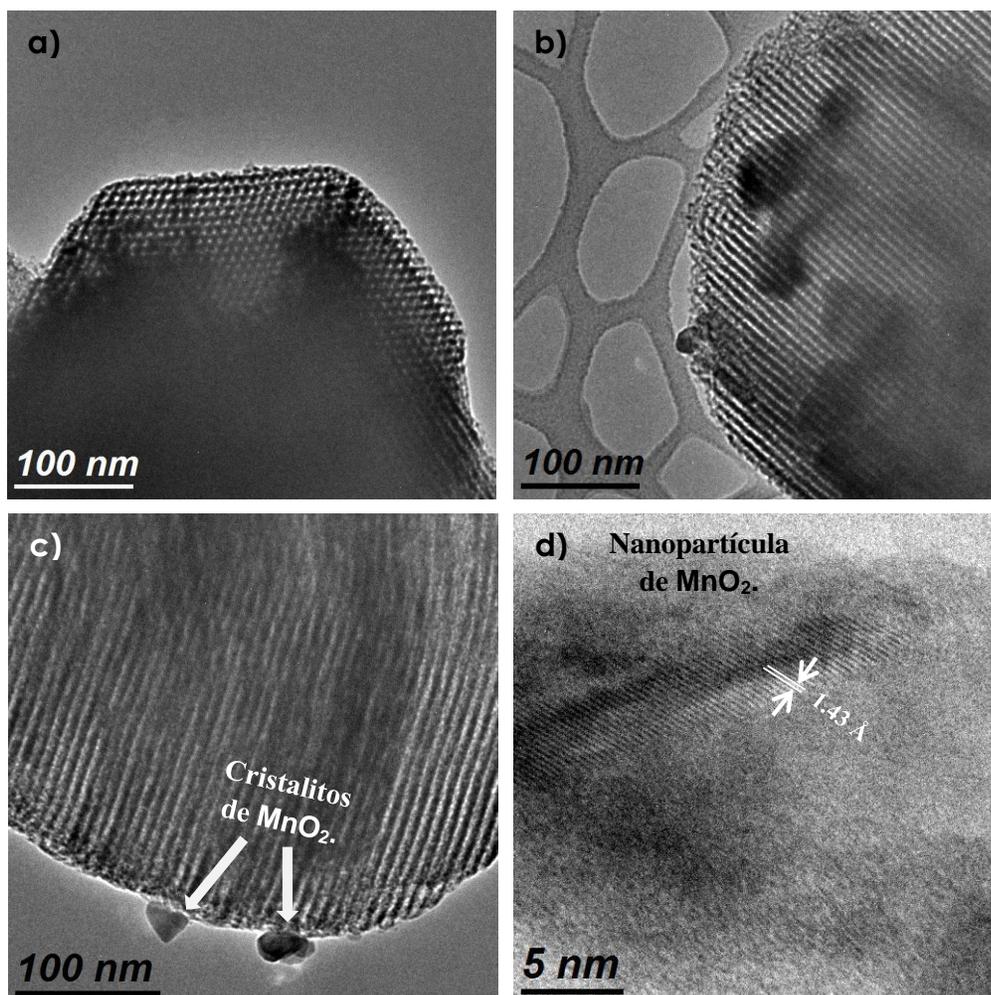


Figura 38.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M4.

No se observaron cambios significativos en la morfología del soporte tras la impregnación del óxido de hierro, en las figuras 39 a) – c) se aprecia claramente el arreglo ordenado de mesoporos de la SBA-15. Estas micrografías fueron capturadas con un haz de electrones paralelo al eje de los poros; en ellas es posible distinguir puntos en tonos oscuros que indican la presencia del hierro en forma de óxido en el interior de los poros. Se encontró que las nanopartículas poseen forma “pseudo esféricas” y una dispersión homogénea en la matriz del soporte. La nanopartícula de Fe_2O_3 que se observa en la figura 39 d) posee una distancia entre planos de 2.51 Å que corresponde al plano cristalino (110), de acuerdo a la tarjeta cristalográfica de dicho material. Resultados similares se han reportado en la literatura [200, 201].

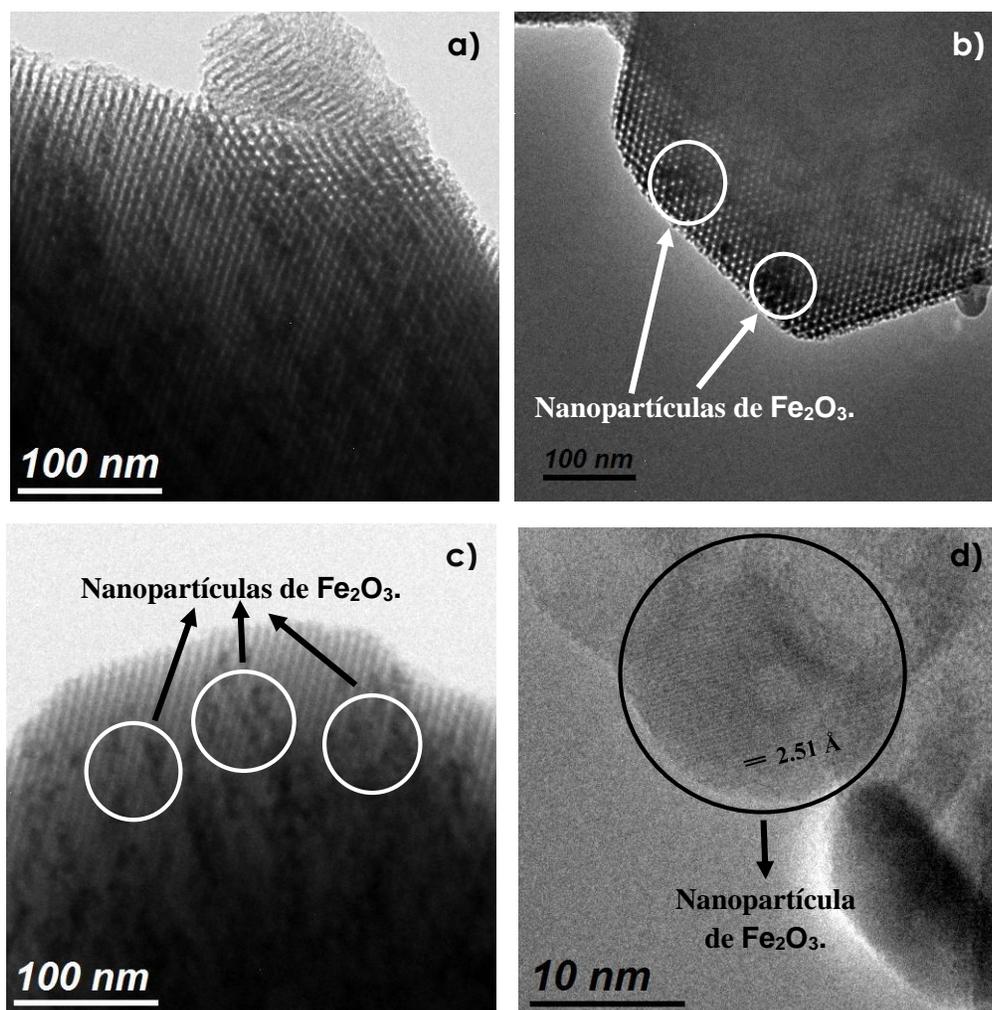


Figura 39.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M5.

Se observa claramente un arreglo ordenado de poros con simetría hexagonal en las figuras 40 a) – d), esto nos indica que se conservó la estructura mesoporosa del soporte después de impregnar la fase de óxido de zinc. Canales paralelos entre si se aprecian en la figura 39 a), cuando incide un haz de electrones perpendicular a los poros, no se observaron aglomeraciones de partículas sobre la superficie de ésta. Cuando se hace incidir un haz paralelo a los poros se obtiene imágenes como las mostradas en las figuras 39 b) – d), de igual manera no se observaron cúmulos de ZnO sobre la superficie de dichos poros. De acuerdo a Jiang Q. *et al.* y Lu Q. *et al.* [188, 191] esto se debe probablemente al débil contraste en la imagen entre la estructura de la sílice y las partículas de ZnO, también podría indicar la existencia una

alta dispersión del zinc en forma de óxido sobre el soporte, otra explicación sería la incrustación del ZnO en la matriz de la sílice [189, 192]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos con el difractograma de XRD (figura 32) ya que no mostraron señales que indicaran la presencia de partículas cristalinas y/o cúmulos amorfos, el cual fueron corroborados por la técnica de TEM. Sin embargo, su composición química caracterizada por EDS, mostró un 12% atómico de Zn presente en la muestra (tabla 6). Estos resultados indican que el ZnO se encuentra altamente disperso en todo el soporte (figura 40 a) – d)).

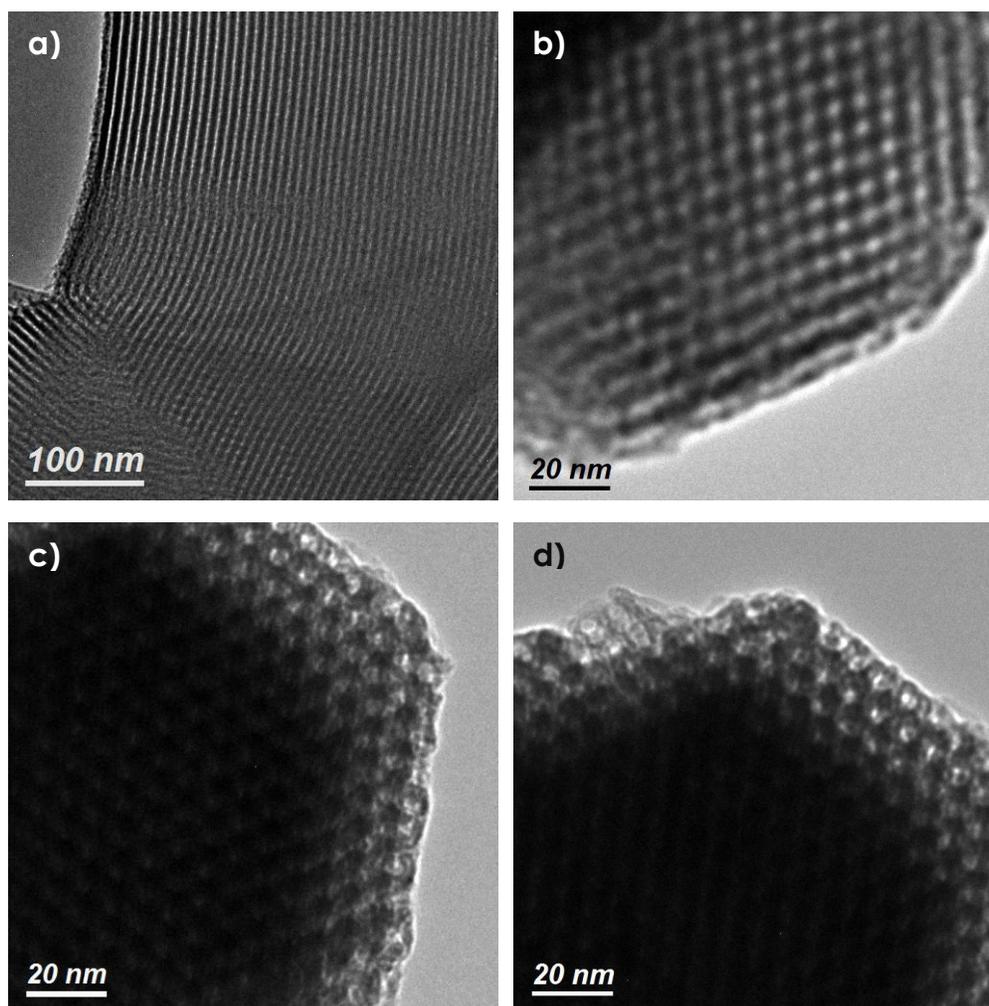


Figura 40.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M6.

Para el material identificado como M7 mostrados en las figuras 41 a) – d) se observa un arreglo ordenado de canales típicos de la SBA-15, esto nos indica que no hubo cambios significativos en la estructura del soporte después de haber impregnado la fase de óxido tungsteno. Se encontraron algunas zonas oscuras que podrían indicar que las partículas de WO_3 está alojado sobre la superficie de los canales del soporte, como se muestran en las figuras 41 a) y c). También se observó en las micrografías de las figuras 41 b) y c) zonas oscuras que indican una dispersión homogénea de nanopartículas de óxido de tungsteno que se encuentran depositados en el interior de los canales de la SBA-15 [202]. Resultados similares han sido reportados en la literatura [203].

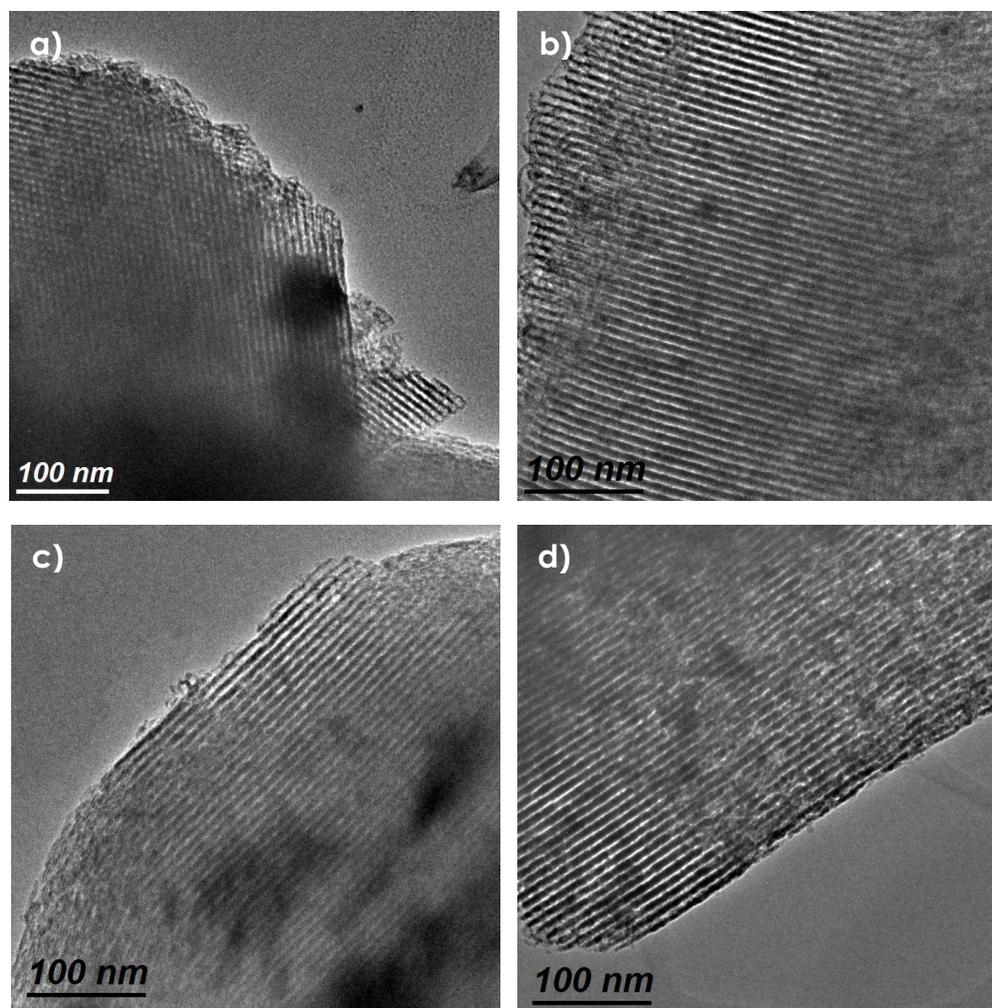


Figura 41.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro de la muestra M7.



3.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Después de la síntesis de la SBA-15 y de las muestras identificadas como M1, M2, M3, M4, M5, M6 y M7, se sometieron a análisis termogravimétrico tal y como se presenta en la figura 42, en el cual se aprecian las pérdidas de peso en cada uno de ellos a medida que se incrementa la temperatura. Una de las características atractivas de la SBA-15 es que presenta una buena estabilidad térmica a altas temperaturas. Por lo tanto, los resultados nos permitieron comprobar la estabilidad térmica del soporte así como de las siete muestras, después de agregar a la SBA-15 las fases metálicas correspondientes.

De acuerdo a Zhao *et al.* [162] las etapas de pérdida de peso corresponden a:

- Evaporación de agua y gases fisisorbidas.
- Descomposición y/o combustión de especies orgánicas remanentes.
- Eliminación de agua por condensación de grupos silanol para formar enlaces siloxanos.

Los cambios de peso que ocurren en este tipo de material son típicos en los sistemas mesoporosos de sílice [204]. La primera pérdida de peso ocurrió a una temperatura por debajo de los 200 °C, corresponde a la desorción y eliminación de agua fisisorbida sobre la superficie y la contenida en los mesoporos del sólido. Una segunda pérdida, en un intervalo de 200–500 °C se le atribuye a la descomposición de restos del copolímero en la estructura del soporte que no se eliminó durante la calcinación [159]. Finalmente una pérdida adicional que se presentó en un intervalo de 500–800 °C, se asigna a la eliminación de agua debido a la deshidroxilación parcial de los grupos silanoles presentes en la superficie de la estructura silícea y la combustión de coque residual [205].



En el termograma de la SBA-15 representado con la curva (a) se observó que por debajo de 200 °C presenta una pérdida de peso de 3.5%, que indica una menor eliminación de agua fisisorbida en comparación al material presentado con curva (g) que pierde ~4%, La SBA-15 tuvo una pérdida total de peso de ~5.3 % hasta los 1,000 °C. Los termogramas del resto de los materiales muestran menores pérdidas de peso por debajo de 200 °C; ~1.4% para M1, ~2% para M2, ~2.6% para M3, ~2.4% para M4, ~3% para M5 y ~1.3% para M7.

En el material M1 indicado con la curva (b), se observaron dos pérdidas de peso. La primera de ellas ocurrió a una temperatura menor de 200 °C con disminución de peso de ~1.4% y la segunda a temperaturas menores a 1,000 °C una pérdida de ~1.3%, teniendo una pérdida total de ~2.7%.

En la curva (c) que representa a la muestra M2, existen tres pérdidas de peso. La primera se presentó a una temperatura menor de 200 °C con una pérdida de ~2%, la segunda a 400 °C con una ligera pérdida de ~0.5% y por último a 900 °C y una disminución del 4.8% en peso; para reportar una pérdida total de ~7.3%. Éste material presentó una mayor pérdida de peso a los materiales anteriores, la SBA-15 y M1.

En cuanto a M3 mostrado en la curva (d) presentó pérdidas de peso similar al anterior material, la muestra M2. La primera pérdida de peso ocurrió a una temperatura menor de 200 °C que fue de ~2.6% y por lo tanto posee menor estabilidad térmica que el M2 y que M1 en ese intervalo de temperatura. Presentó una pérdida de ~1% hasta antes de los 400 °C y una disminución en peso adicional de ~3.4% a partir de los 700 °C hasta llegar a los 1,000 °C, mostrando al final de la medición una pérdida total de ~7%. Es posible notar que al final de la prueba exhibe una pérdida de peso similar a M2, siendo de estos tres materiales hasta ahora analizados la más estable térmicamente.

La curva de M4 indicado con la curva (e) se observaron cinco pérdidas de peso. La primera ocurrió a temperaturas menores a los 200 °C el valor de la pérdida fue de ~2.4%, una segunda pérdida de peso de ~2.9% se llevó a cabo a temperaturas cercanas a 550 °C, la tercera presentó una disminución de ~1.6% cercano a los 700 °C,



para la cuarta pérdida se encontró una ligera pérdida de ~1.0% a temperaturas próximas a los 900 °C y por último, a 1,000 °C hubo una disminución de peso de ~2.4%. Este material al final del experimento presentó una pérdida de peso total de ~10.3%, siendo este material el que perdió más peso comparado con los anteriores y por tanto la menos estable térmicamente.

La curva (f) que corresponde a M5, es un material que presentó un comportamiento térmico similar al soporte puro, por lo tanto sus pérdidas de peso son semejantes a la SBA-15. Para este material, la primera pérdida de peso fue de ~3.0% que ocurrió a temperaturas menores de 200 °C y por consiguiente mostró una mayor estabilidad térmica comparado con el soporte pero menor que M1, M2, M3, M4 y M7 en el mismo intervalo de temperatura. Presentó una segunda pérdida de ~1.0% a temperaturas cercanas a 550 °C, y por último, una disminución de peso de ~1.0% a una temperatura de 1,000 °C, para así obtener una pérdida total de ~5.0% al finalizar la medición. Este resultado nos indica que se pierde una cantidad mayor de agua fisisorbida en comparación con los materiales M1–M4 y M7, pero al final de la corrida se mantuvo más estable térmicamente por encima de la SBA-15, M2, M3, M4 y M6.

El material identificado como M6 (curva (g)), mostró un comportamiento muy diferente al soporte y a los resto de los materiales, por debajo de 200 °C presenta una pérdida de ~4.0% esto puede indicar una mayor cantidad de agua fisisorbida eliminada en comparación al soporte y a los demás materiales hasta ahora analizados. Después se observó una disminución gradual del peso de ~1.1% peso a temperaturas cercanas a los 400 °C y finalmente una pérdida en ~1.2% a temperaturas próximas a 800 °C. Este material presentó un total de ~6.3% de pérdida de peso; por lo que a temperaturas relativamente altas es más estable que M3, M2 y M4 en ese orden de pérdida de peso, pero menos estable térmicamente que M7, M1, M5 y la SBA-15 basados en la comparación de la menor pérdida total de peso de cada uno de ellos.

Por último, se registró que la muestra M7 representada con la curva (h), mostró un comportamiento térmico similar a M1, pero con la diferencia de que fue más estable al inicio y al final del experimento. Se observó una disminución del peso de ~1.3% a



temperaturas cercanas a los 200 °C, una ligera pérdida de ~0.5% a temperaturas menores de 550 °C y finalmente otra pequeña disminución de ~0.5% a temperaturas próximas a 900 °C. En total presentó una pérdida de peso de ~2.3%; analizando los resultados de todas las muestras, este material fue el que mostró menos pérdida de peso a la temperatura máxima en que se llevó a cabo el análisis, por tanto, M7 fue el que exhibió una mejor estabilidad térmica.

En general, las muestras mostraron poca pérdida de peso, alcanzando solamente un máximo de 10.4% para al material identificado como M4. Por lo tanto, estos resultados nos indican que las muestras tras la incorporación de la fase metálica, presentan una buena estabilidad térmica a temperaturas relativamente altas, por lo que son buenos candidatos para llevar a cabo la reacción de descomposición catalítica de metano (CDM).

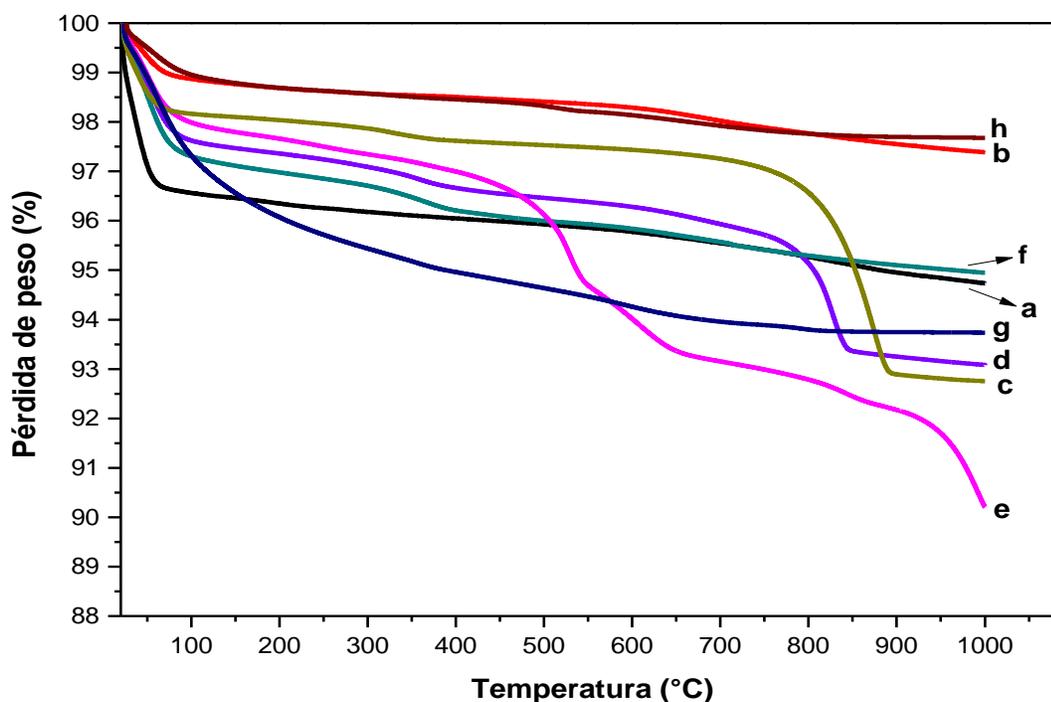


Figura 42.- Termográmicas TGA de los materiales sintetizados: a) SBA-15, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4, f) M5, g) M6, h) M7.



3.1.6 Propiedades texturales de los materiales

Para conocer las propiedades texturales del soporte (SBA-15), así como de las siete muestras, se empleó la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, a partir de la cual se determinaron características tales como: área superficial (S_{BET}), volumen total de poros (V_p) y diámetro de poros (d_p).

La IUPAC clasifica los sólidos porosos atendiendo a la forma de las isothermas de adsorción y al ciclo de histéresis [146]. De acuerdo a esta clasificación, en la figura 43 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para cada uno de los materiales sintetizados después del tratamiento de calcinación. En todos los casos, la forma de las isothermas son del tipo IV, característico de sólidos mesoporosos. A su vez se observa una región de histéresis en el intervalo de presión relativa entre 0.6 y 0.8 cuya forma es de tipo H1, lo que indica que el material mesoporoso contiene poros cilíndricos de tamaño y forma relativamente uniforme [206, 207].

También en la figura 43 se observa que en cada una las isothermas de adsorción-desorción exhibieron una disminución en el volumen de nitrógeno adsorbido a lo largo de todo el intervalo de presión relativa en comparación con la SBA-15, este comportamiento ocurrió debido a la incorporación de las especies metálicas en los poros y/o canales del soporte.

En base con lo anterior, todos los materiales mostraron un comportamiento similar, tal como se puede observar en el tipo y forma de las isothermas de adsorción-desorción (incluso en el tipo de histéresis), estos resultados indican que tras la adición de la fase metálica al soporte no presentó un cambio significativo en la estructura hexagonal mesoporosa de la SBA-15. Estos resultados corroboran lo observado mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (ver figuras 34–41).

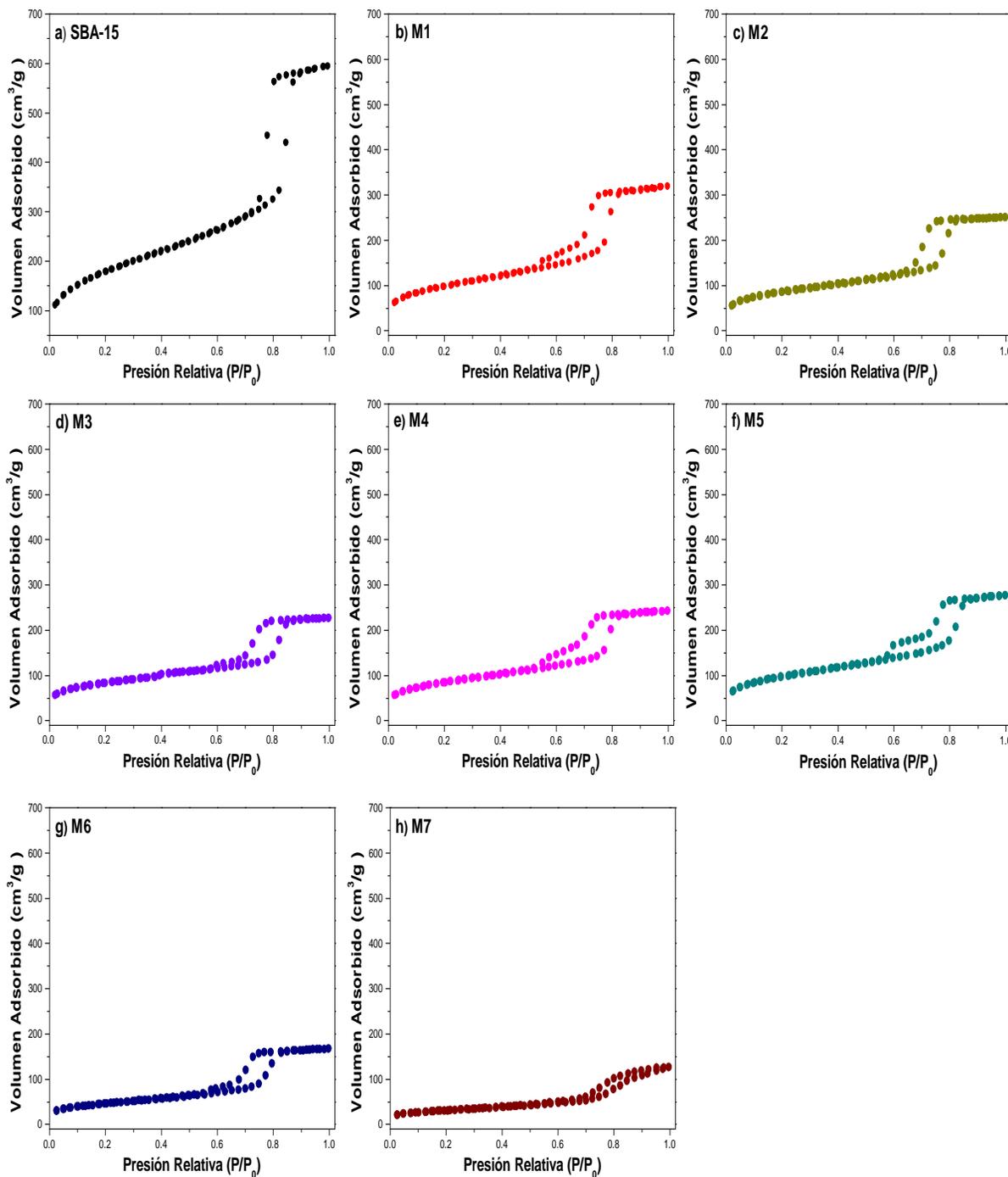


Figura 43.- Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados: a) SBA-15, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4, f) M5, g) M6, h) M7.



La determinación del área superficial de todos los materiales se obtuvo por el método BET, el diámetro y volumen de poro por el método BJH. Estos métodos son el procedimiento estándar más utilizado para la determinación de estos parámetros. En la tabla 7 se presentan las propiedades texturales del soporte y de las siete muestras. La SBA-15, compuesto de sílice pura, presenta valores de área superficial BET de 623 m²/g, volumen total de poro de 0.73 cm³/g y diámetro de poro de 6.4 nm. Este último corrobora el valor medido en las micrografías obtenidas por la técnica de TEM (figura 34) aunque existe una pequeña diferencia de 0.2 nm que podría atribuirse al error en la medición sobre dichas micrografías. Además, estas características texturales concuerdan con los valores reportados en la literatura [162, 208, 209].

Se observó que existe una disminución en los valores de área superficial y el volumen del poro como consecuencia de la incorporación de las especies metálicas. En el caso del área superficial presentaron una disminución aproximadamente en un 50%, con excepción de las muestras M6 y M7 en los que hubo una disminución de ~75% y ~83% respectivamente. La disminución del volumen del poro muestra una tendencia muy similar a la obtenida en los valores de áreas superficial, donde las muestras identificadas como M6 y M7 son los que presentan valores más bajo de volumen de poro que el resto de los materiales analizados.

Del análisis anterior, la disminución del área superficial así como del volumen del poro puede atribuirse a la nucleación y crecimiento de cristales nanométricos como ocurrió claramente en la muestra M1 (figura 35), y que al depositarse estas partículas sobre la superficie del soporte, provocan un bloqueo de poros, produciendo por tanto la disminución de estas características texturales [188, 194, 200, 202, 210–212].

En cuanto al diámetro de poro, existe una disminución de alrededor de un 24%, no obstante, para la muestra M3 que corresponde al Co presenta un decremento de hasta en un 75% del valor de referencia, que es la SBA-15. Estos resultados podrían indicar que las partículas de tamaño nanométrico se depositaron en el interior de los poros, lo que se traduce en una disminución en el valor del diámetro [213, 214].



Tabla 7.- Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Muestras	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _p (nm)
SBA-15	623	0.73	6.40
M1	339	0.41	4.96
M2	291	0.31	4.95
M3	279	0.26	1.57
M4	288	0.29	4.95
M5	332	0.32	5.10
M6	156	0.23	4.95
M7	105	0.17	4.44

3.1.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada resulta útil para la caracterización de metales soportados al proporcionar información sobre las propiedades redox y las interacciones metal-metal y metal-soporte [215]. Lo anterior es posible cuando se registra el consumo de hidrógeno por la muestra en su forma oxidada mientras se aumenta la temperatura a incrementos programados. El consumo de hidrógeno observado corresponde a la reducción de las fases oxidadas de acuerdo a la siguiente estequiometría:



Los perfiles de TPR del soporte así como los siete materiales se presentan en la figura 44, a) SBA-15, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4, f) M5, g) M6, y h) M7. La señal indicada con el inciso a) que corresponde al soporte, se muestra la ausencia de señales o picos a lo largo del intervalo de temperatura en que se llevó a cabo la medición, que fue de 25 a 800 °C. Esto nos indica que no hay fases metálicas presentes, por lo tanto, la SBA-15 no es reducible bajo las condiciones en que se llevó a cabo la medición. Además, este comportamiento nos confirma lo obtenido por la técnica de TGA, la SBA-15 presenta una alta estabilidad térmica [196].



En la curva del inciso (b) de la muestra M1, se observaron tres señales, una pequeña señal a 196 °C y dos señales intensas a 310 °C y 450 °C. De acuerdo a lo reportado en la literatura, se sabe que el Ni^{2+} es reducido a Ni^0 ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$) sin pasar por óxidos intermedios [216]. Las señales de reducción que aparecen en 196 °C y 310 °C, son atribuidas a la reducción de partículas grandes de NiO con una interacción débil con el soporte; mientras que el pico que se localiza en 450 °C se le asocia a la reducción de NiO el cual presenta una fuerte interacción con los grupos silanoles (-SiOH) que conforman la SBA-15, generalmente una interacción fuerte entre la especie de níquel y el soporte se cree que produce un mejoramiento en la dispersión del óxido metálico [217–220].

En el material M2 representado por la curva (c) se observó que el proceso de reducción ocurrió principalmente a temperaturas relativamente bajas, la primera señal tiene lugar a 150 °C y la segunda a 185°C, este comportamiento se le atribuye a la reducción de especies de Cu^{2+} altamente dispersas. Por lo tanto, la presencia de estas dos señales, pueden indicar etapas de reducción del CuO; la de menor temperatura representa la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ (150 °C) y la de mayor temperatura $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ (185 °C) [221–223]. Está reportado que a temperaturas bajas de reducción (<196 °C) es atribuido a dispersión homogénea de partículas muy pequeñas de CuO sobre el soporte [224, 225].

El perfil correspondiente al inciso (d) se observan dos señales, que indican la reducción del Co_3O_4 a cobalto metálico, el cual ocurre en dos etapas de reducción. La primera señal se presentó a 285 °C, que se le atribuye a la primera etapa de reducción de $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$; la segunda señal apareció a 570 °C, que se asocia a la segunda etapa de reducción de $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$, está reportado que a temperaturas por encima de 550 °C, como es el caso, el cobalto presenta una fuerte interacción con el soporte [226–229].

El material representado con el inciso (e) que pertenece a M4 se observaron tres señales, el cual sigue tres etapas de reducción; la primera etapa consiste de una señal pequeña que tuvo lugar a baja temperatura (180 °C), que se le atribuye a la



reducción de $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$, la segunda apareció a 370°C , la cual se le asocia a la reducción de $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, la tercera etapa tuvo lugar a 425°C , la cual representa la reducción de $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ [212, 230–232]. La reducción completa de MnO a Mn metálico (Mn^0) no se llevó a cabo debido a que, de acuerdo a los resultados reportados en la literatura, la reducción de MnO tiene lugar a temperaturas superiores de $1,200^\circ\text{C}$ [231–233].

Para el caso del material M5 representado con la curva del inciso (f) se observa tres señales, el cual sugiere que el proceso de reducción se llevó a cabo de forma gradual, es decir, se realizó en tres etapas. La primera señal se observó en torno a los 325°C que se atribuye a la reducción de la hematita a magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$). La segunda señal apareció a una temperatura de 405°C , la cual se le asigna a la reducción de magnetita a wustita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$), y finalmente tiene lugar la reducción de wustita a hierro metálico ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$) a una temperatura de 603°C [196, 234–236].

Para el material M6 que se representa con la curva del inciso (g) se observa un perfil similar al presentado por el soporte puro, es decir, no mostró señales de reducción, indicativo de que el material presenta ausencia de partículas metálicas, que son los responsables de catalizar las reacciones químicas. Por lo tanto, el óxido de zinc no fue posible reducirlo bajo las condiciones en las que se evaluó, mostrando así una alta estabilidad térmica, este resultado corrobora el obtenido por la técnica TGA. De acuerdo a la literatura, se requiere temperaturas elevadas ($>800^\circ\text{C}$) para lograr alcanzar el estado metálico del zinc [237–239].

El perfil de TPR del inciso (h) corresponde a las etapas de reducción del material identificado como M7. De acuerdo a la literatura [202, 240, 241], la reducción de las especies de óxido de tungsteno se lleva a cabo en tres etapas, la primera etapa ocurre alrededor de los 540°C con la reducción de $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{3-x}$, ($0 < x < 1$), donde WO_{3-x} puede corresponder, en función de las condiciones de reducción, a una variedad de subóxidos ($\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$, entre otros); la segunda etapa se presenta a temperaturas cercanas de 750°C con la reducción de $\text{WO}_{3-x} \rightarrow \text{WO}_2$; y finalmente a temperaturas mayores de 900°C se reduce $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}^0$.



Sin embargo, en la muestra M7 se observaron dos señales, con máximos en 670 °C y 790 °C, el cual se le atribuye a la primera ($\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{3-x}$) y la segunda etapa ($\text{WO}_{3-x} \rightarrow \text{WO}_2$) de reducción del WO_3 cristalino, además es posible notar que no se logró alcanzar el estado metálico (W^0), requiriendo para ello temperaturas de alrededor de los 900–1,000 °C.

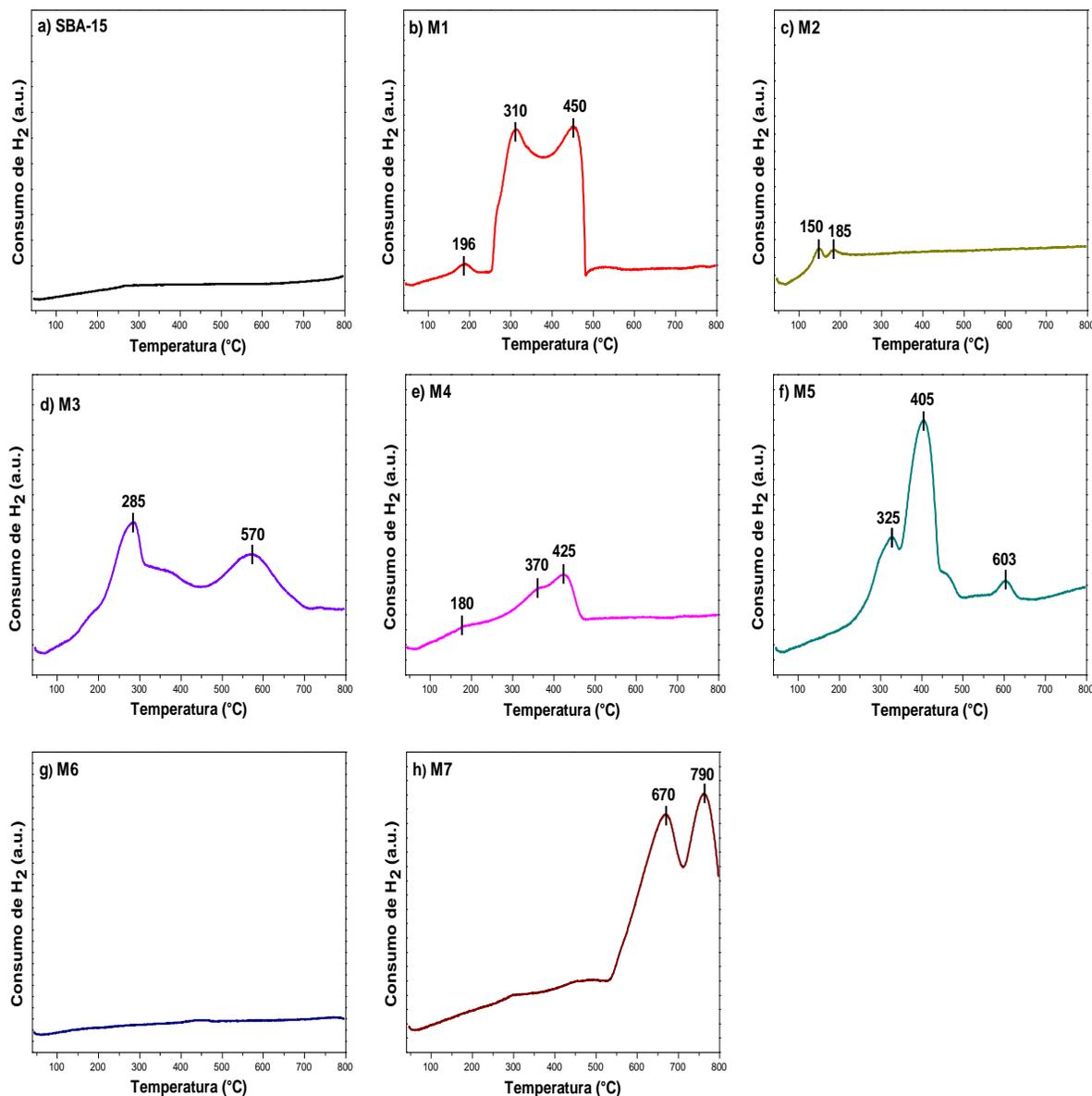


Figura 44.- Perfiles de reducción a temperatura programada de los materiales sintetizados: a) SBA-15, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4, f) M5, g) M6, h) M7.



3.2 Resultados de la actividad catalítica de los materiales

Para evaluar el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados, primero se realizó un barrido (excepto para la muestra M1), el cual se inició a una temperatura de 550 °C con una rampa de calentamiento de 2.5 °C/min hasta los 800 °C (ver la sección 2.4); dicho barrido sirvió para determinar las temperaturas en las cuales los diferentes catalizadores bajo estudio presentan la mayor actividad catalítica en la reacción de descomposición de metano.

En la figura 45 se muestra el comportamiento catalítico de la muestra M1, se observa que la conversión máxima alcanzada para M1 fue de 40% a una temperatura de 700 °C, sin embargo, después de 12 minutos de reacción la conversión descendió hasta 5.3%, en los siguientes minutos de reacción se mantuvo constante hasta alcanzar una conversión alrededor de 3% al final del experimento. Es posible observar un comportamiento similar a 650 °C, a esta temperatura de reacción se alcanzó una conversión inicial de 29%; no obstante, se observó un decremento y a los 20 minutos de reacción la conversión alcanzó 2.4%, finalmente a los 60 minutos de reacción presentó una conversión de 1.7%. Para la reacción que se llevó a cabo a 600 °C presentó una conversión inicial de 23%, a los 12 minutos de reacción se obtuvo la conversión máxima que fue de 25%, tiempo después presentó un decremento hasta lograr una conversión de 4% después de 60 minutos de reacción. A la temperatura de 550 °C se alcanzó una conversión inicial de 21%, mostró una ligera disminución con una conversión de 18% a los 60 minutos de reacción, no obstante, aunque en la gráfica no se muestra, después de 200 minutos de reacción la conversión fue de 10%. En el caso de la reacción que se realizó a 500 °C no mostró la misma tendencia en su comportamiento, como ocurrió en los casos anteriores, la conversión inicial fue de 9.4%, presentó un incremento hasta 14.3% de conversión a los 20 minutos de reacción, aunque en la figura no está representada, la conversión aumentó ligeramente hasta alcanzar una conversión máxima de 18% a los 460 minutos, pasado ese tiempo la conversión se mantuvo estable durante 780 minutos, momento en que el sistema se



presurizó, debido a la acumulación de carbono en el interior del reactor y por tanto fue necesario la suspensión del experimento.

Un incremento en la temperatura de reacción provoca incremento en la conversión inicial, sin embargo, esto también conlleva a una rápida pérdida de actividad como resultado del carbono depositado. El carbono podría estarse depositando sobre la superficie y cubrir los sitios activos (bloqueo de sitios) o acumulándose en la entrada de los poros bloqueando el acceso de los reactantes hacia el interior de los mismo [128, 242]. No obstante, a la temperatura de 500 °C se observó un comportamiento distinto, la cual se le atribuye al fenómeno de inducción. Este fenómeno inicia con una actividad menor posteriormente pasa por un máximo antes de alcanzar una conversión estable. Aunque la causa de este comportamiento no se conoce con exactitud, posiblemente se deba a una regeneración de sitios metálicos que se reducen en los primeros minutos en los que se genera hidrógeno [174].

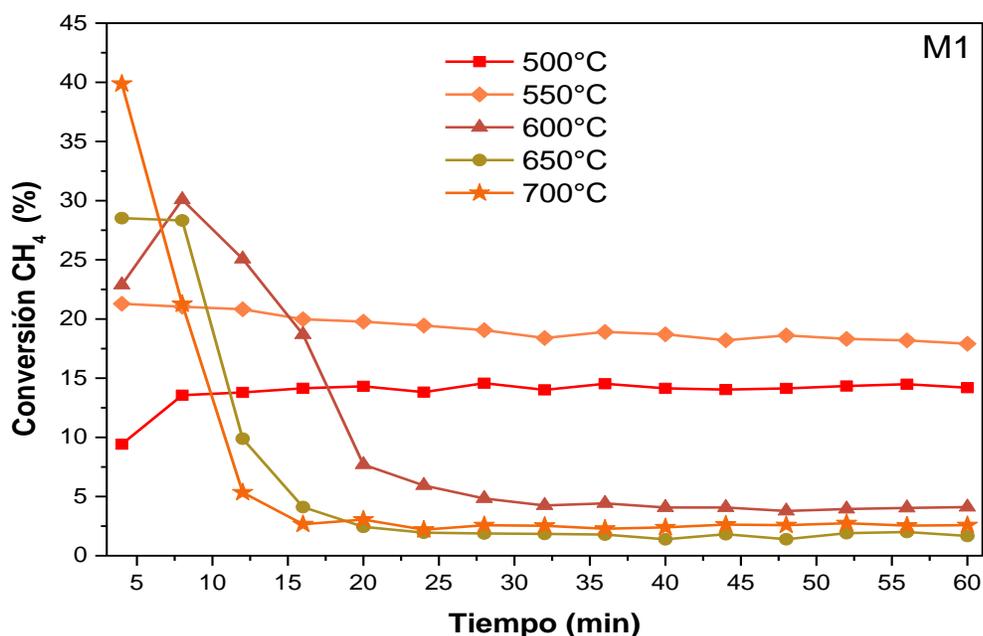


Figura 45.- Perfiles de la actividad catalítica de la muestra M1 a diferentes temperaturas de reacción.



En la figura 45 se muestra el barrido de temperatura que se realizó al catalizador M2, se observa que a 550 °C se presentó la conversión más alta que fue de 4.5%, sin embargo, sufrió una disminución de la actividad hasta 1% después de 8 minutos, manteniéndose estable en ese valor de conversión hasta el final de la medición. A la temperatura de 800 °C se logró una conversión del 4%, presentó una ligera disminución hasta lograr una conversión de 3.5% a los 20 minutos. Un comportamiento similar se observó a 700 y a 750 °C presentando conversiones iniciales de 3.5 y 3.2% respectivamente y al final del experimento mostraron conversiones de 3.2% a 700 °C y 3.5% a 750 °C. Las temperaturas de reacción de 600 y 650 °C presentaron valores de conversión menores de 3.5%.

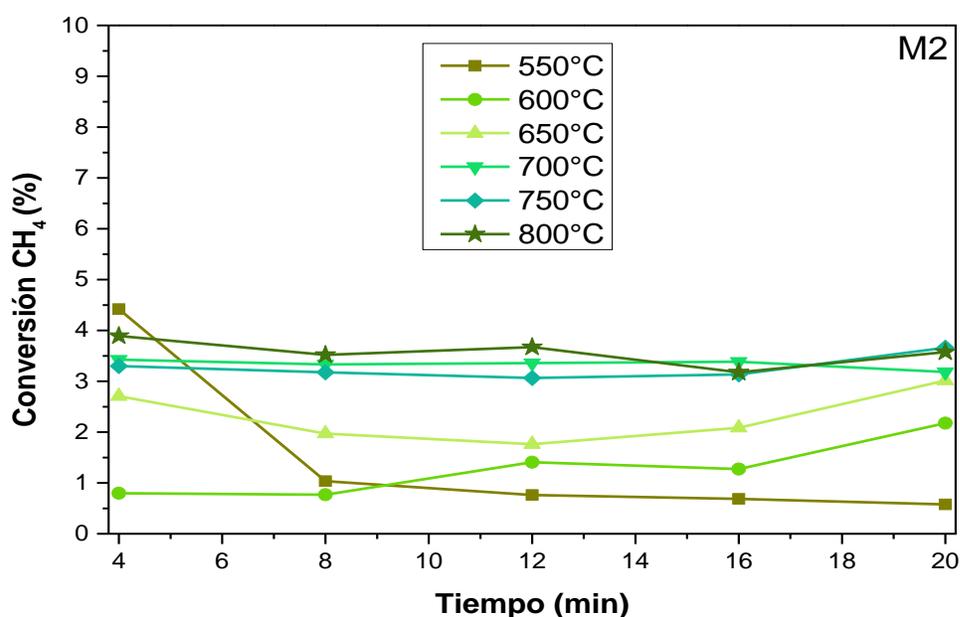


Figura 46.- Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M2 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.

Debido a que se observaron conversiones similares durante el barrido que tuvieron lugar a las temperaturas de 700, 750 y 800 °C, se eligió la de menor temperatura para llevar a cabo la evaluación catalítica. Así, el perfil de la actividad catalítica de la muestra M2 se muestra en la figura 47, la evaluación se llevó a cabo a 700 °C, se observa que la conversión inicial fue de 2% hasta alcanzar la conversión



máxima de 9.5% a los 50 minutos de la reacción, pasado ese tiempo se observó una disminución en la actividad hasta 6% de conversión a los 120 minutos de reacción.

La baja actividad medida para la muestra M2 es similar a los resultados reportados por Matsukata *et al.* [243], aunque estos autores no expusieron las razones de dicho comportamiento. No obstante, se le puede atribuir la pobre actividad de M2 a la baja carga metálica de cobre y que además, se requieren temperaturas superiores a los 800°C para poder catalizar la reacción de descomposición del metano [244].

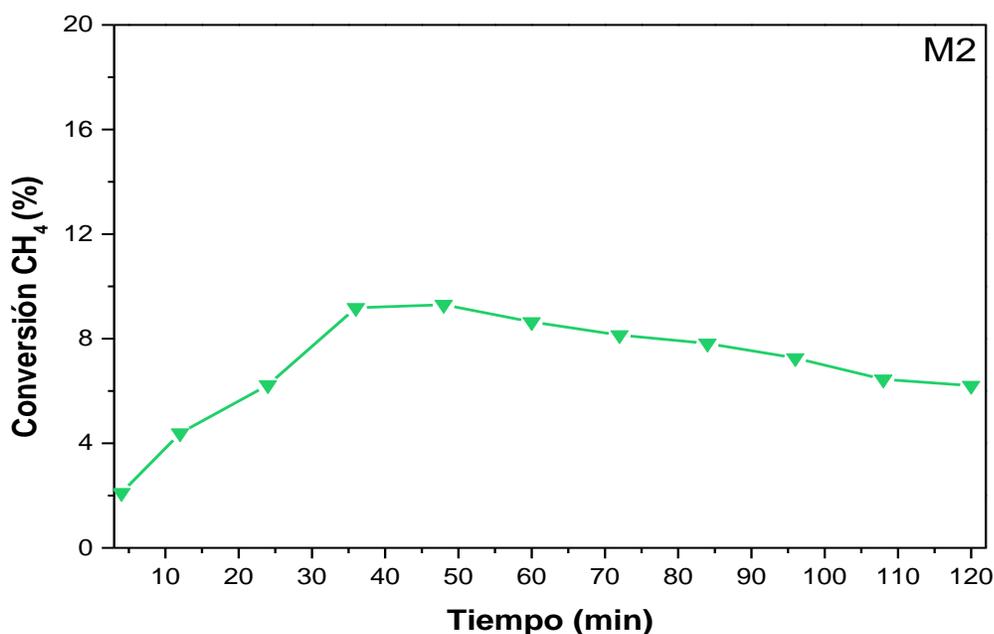


Figura 47.- Perfil de la actividad catalítica de la muestra M2 a la temperatura de reacción de 700 °C.

Al catalizador M3 al igual que los materiales anteriores se le realizó un barrido a diferentes temperaturas, como se muestra en la figura 48. A la temperatura de 650 °C se alcanzó la conversión inicial más alta que fue de 4.2%, valores cercanos a éste último se lograron a 600, 700 y 800 °C con conversiones de 3.5, 3.8 y 3.5%, respectivamente; al final del experimento mostraron ligeros decrementos, con excepción a 800 °C que se mantuvo constante, los valores de las conversiones alcanzadas fueron de 3.1, 2.8, 2.5 y 3.5% a 600, 650, 700 y 800 °C, respectivamente. A 550 °C presentó un valor de 2.5% de conversión inicial y se mantuvo constante



durante casi todo el experimento; a la temperatura de 750 °C mostró inicialmente un 3% de conversión y al final una conversión de 3.5%.

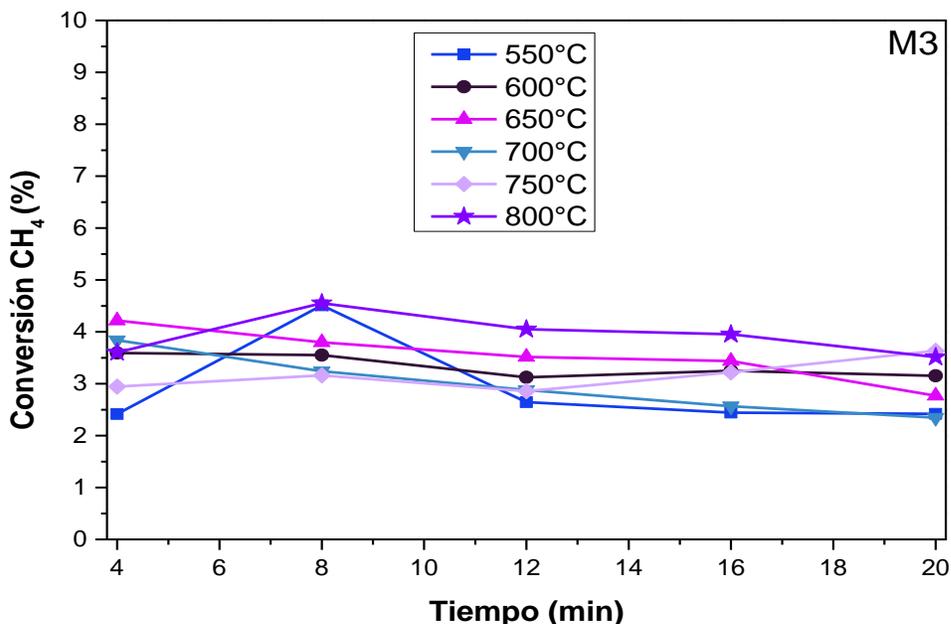


Figura 48.- Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M3 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.

La figura 49 presenta los perfiles del comportamiento catalítico a tres temperaturas diferentes basados en el comportamiento presentado durante el barrido que se le practicó. Se observa que los tres perfiles muestran un comportamiento similar, se logró una conversión inicial máxima de 12.5% a 800 °C, sin embargo, a los 12 minutos presentó un decremento de la actividad hasta 6.5% de conversión, después de 30 minutos de reacción se mantuvo una conversión constante de 4.5%. A 700 °C se obtuvo una conversión inicial similar a la obtenida a 800 °C, presentó una caída de la actividad en los primeros 12 minutos, alcanzando un valor de 7.5% de conversión, después se mantuvo una conversión constante similar a la observada a 800 °C hasta el final del experimento con una conversión de 4.5%. El perfil a 600 °C mostró una conversión inicial de 8%, menor a la obtenida a 700 y 800 °C, presentó una disminución en la actividad a los 12 minutos de reacción con una conversión de 4.5% y a partir de



ese momento se mantuvo constante hasta el final del experimento, mostrando así un valor de conversión final similar a los obtenidos a 700 y 800 °C.

Se observó que a la temperatura de reacción más baja que fue a 600 °C se presentó descomposición de metano, no obstante, la actividad catalítica al final de los experimentos permaneció baja, incluso a la temperatura de 800 °C. Este comportamiento se podría atribuir a la presencia de una pequeña porción de centros altamente activos, el cual se desactivó rápidamente como consecuencia del depósito de carbono [245]. El carbono formado se deposita sobre la superficie del catalizador y cubre los sitios activos (bloqueo de sitios) o por la acumulación de dicho carbono en la entrada de los poros [135].

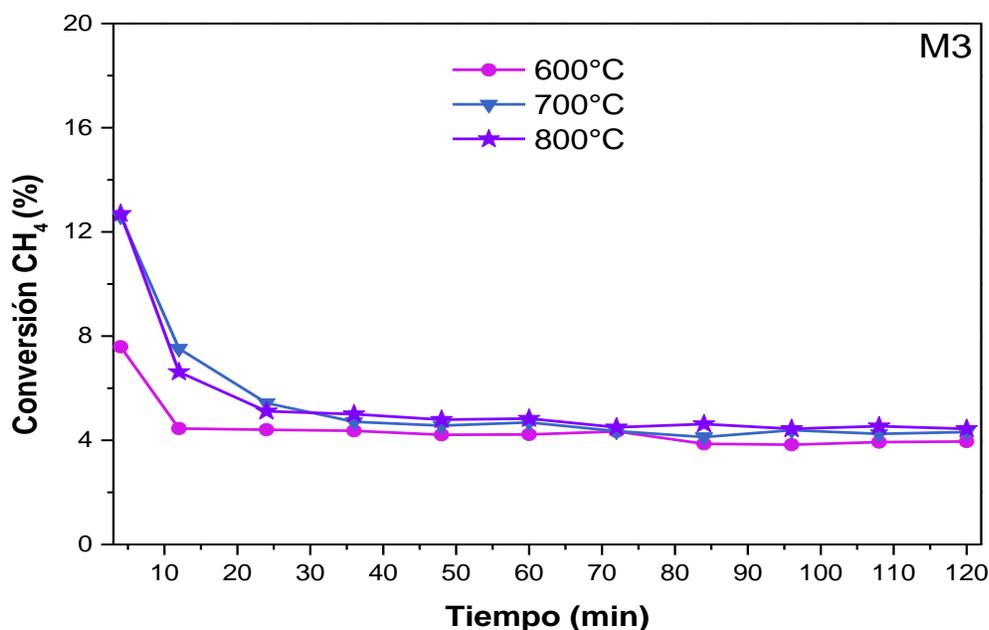


Figura 49.- Perfiles de la actividad catalítica de la muestra M3 a diferentes temperaturas de reacción.

El barrido que se le realizó al catalizador M4 se muestra en la figura 50, se observa que la conversión inicial máxima fue de 2.5% a una temperatura de 650 °C, sin embargo, presentó un decremento en su actividad alcanzando una conversión al final de la medición de 1.5%. A las temperaturas de 600 y 800 °C mostraron un comportamiento similar en la actividad catalítica, la conversión inicial fue de 2% en



ambos casos, posteriormente presentaron un ligero incremento hasta alcanzar una conversión final de 2.6 y 2.3% respectivamente. Para el caso de las evaluaciones que se realizaron a 700 y 750 °C alcanzaron una conversión inicial de 1.4%, que se mantuvieron constantes durante el tiempo del barrido y al final del experimento mostraron ambos una conversión de 1.3%.

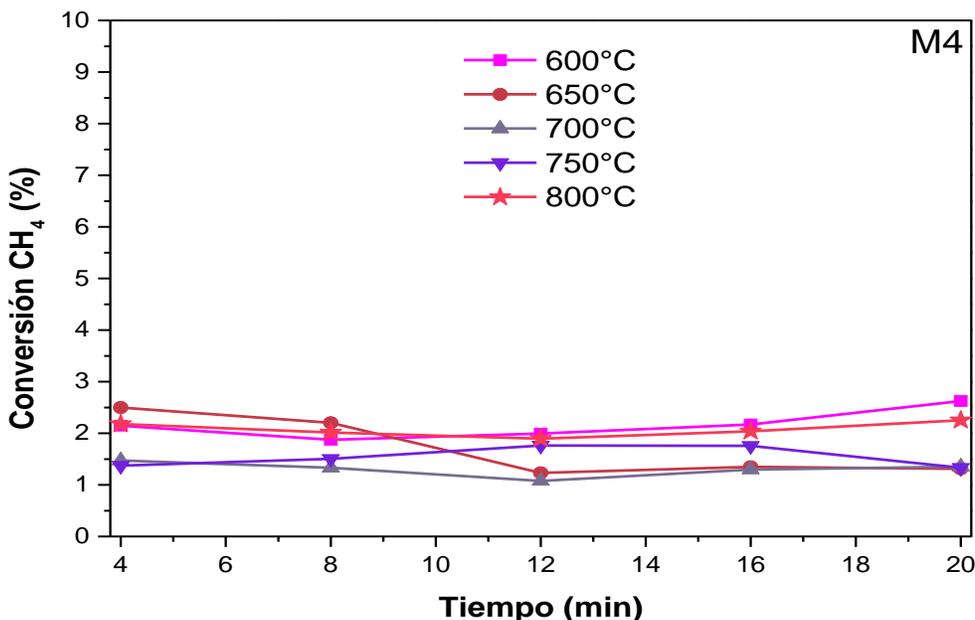


Figura 50.- Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M4 a: 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.

Basado en el análisis del comportamiento mostrado durante el barrido, los valores de las conversiones se encontraron en un intervalo de 1.5 a 2.5%, con pequeñas variaciones en la actividad catalítica. La evaluación de la actividad se realizó a una temperatura de 700 °C, de manera que se pueda comparar con el catalizador M2. Por lo tanto, en la figura 51 se muestra el perfil de la actividad catalítica del material Mn/SBA-15, se observa que alcanzó una conversión inicial de 1.3%, mostró un incremento gradual con el tiempo, a los 52 minutos se obtuvo una conversión máxima de 3.5%, tiempo después exhibió un ligero decremento hasta 3% a los 100 minutos de reacción. De acuerdo al perfil de TPR para M4 (figura 44e), se mostró que sólo se logró obtener MnO hasta la temperatura máxima de evaluación, por lo tanto, se podría



atribuir la baja actividad catalítica exhibida por este material debido a la ausencia de especies en estado metálico de manganeso (Mn^0), que corresponden a la fase activa del catalizador.

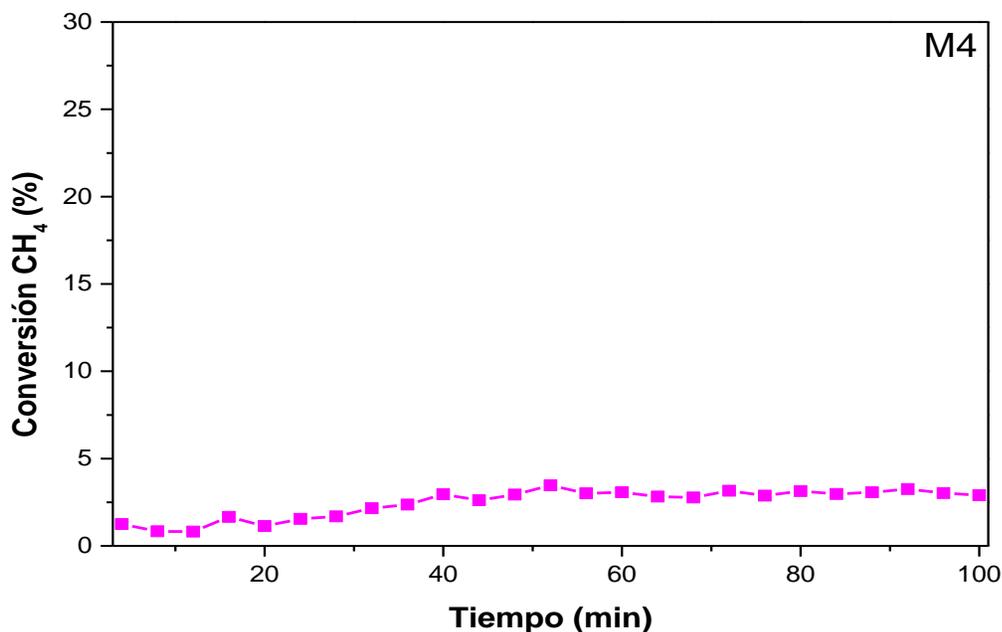


Figura 51.- Perfil de la actividad catalítica de la muestra M4 a la temperatura de reacción de 700 °C.

Para el catalizador M5 en la figura 52 se muestra el barrido a diferentes temperaturas de reacción. Se observa que a 800 °C se obtuvo una conversión inicial de 10%, la cual se mantuvo constante hasta finalizar el experimento. Cuando la reacción se llevó a cabo a 750 °C mostró una conversión inicial de 8%, se observó que hubo una disminución en el valor de la conversión con el tiempo, hasta lograr al final 6.7%. Para una temperatura de 700 °C la conversión inicial fue de 2.2%, se observó un incremento a los 12 minutos de reacción con una conversión de 14.5% que fue el valor máximo que se obtuvo en el barrido, sin embargo, hubo un decremento al final de experimento logrando obtener una conversión de 7.7%. A las temperaturas de 550, 600 y 650 °C mostraron un comportamiento similar, obteniendo conversiones bajas al final de la medición de 0.3, 1 y 1.8%, respectivamente.

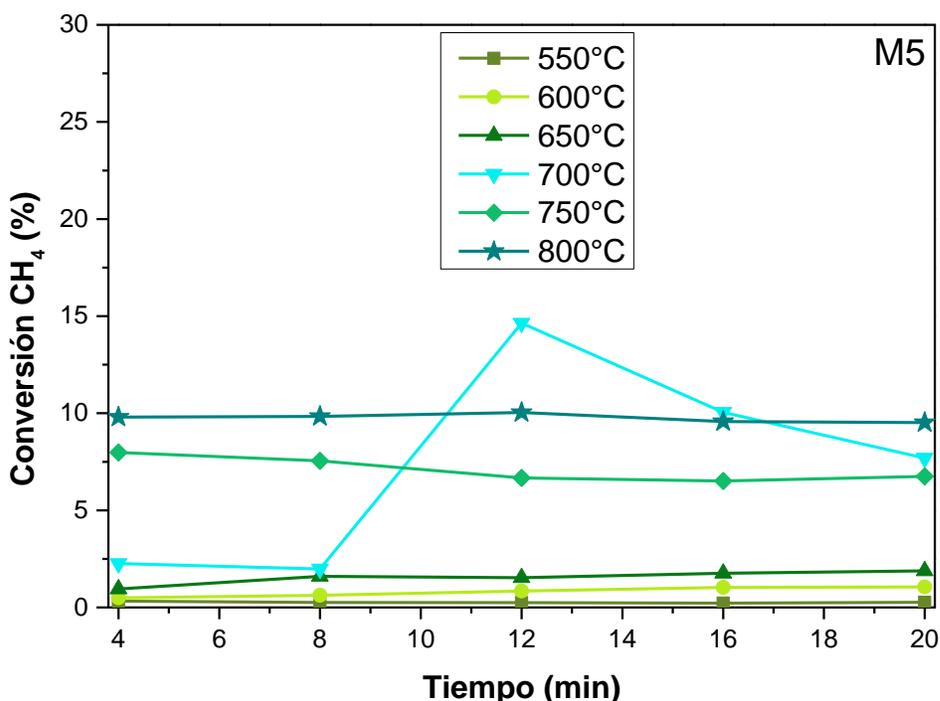


Figura 52.- Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M5 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.

Los perfiles de la actividad catalítica de la muestra M5 se presentan en la figura 53, las temperaturas de reacción fueron de 600, 700 y 800 °C, basado en las observaciones hechas en el barrido. La conversión máxima de la evaluación se obtuvo a 700 °C con un valor de 18%, sin embargo, después de 12 minutos de reacción presentó una disminución de la actividad mostrando una conversión de 6%, después exhibió un ligero decremento para al final del experimento presentar una conversión de 4%. El perfil a 800 °C mostró una conversión inicial de 1.6%, no obstante a los 12 minutos de reacción obtuvo un máximo de 12.3% de conversión, tiempo después hubo un decremento y presentó una conversión de 4.8% a los 120 minutos de reacción. A una temperatura de 600 °C se presentó la menor conversión, mostrando al inicio una conversión similar a la obtenida a 800 °C de 1.6%, se observó un ligero incremento hasta 4% de conversión al final de la medición.



Se observó un rápido decremento en la conversión de metano en las tres diferentes temperaturas de reacción, este comportamiento ocurre debido a que las partículas de hierro sufren una carburización rápida, el carburo de hierro formado es inestable bajo estas condiciones, el cual se descompone conduciendo a la saturación de la partícula con carbono que resulta en la aparición de un núcleo grafitico, para después otros capas nuevas de grafito se ensamblan alrededor del antiguo núcleo, entonces la activa interacción entra la superficie de la partícula y el metano resulta en la múltiple repetición del ciclo, provocando por lo tanto, la encapsulación de los sitios activos [142, 246].

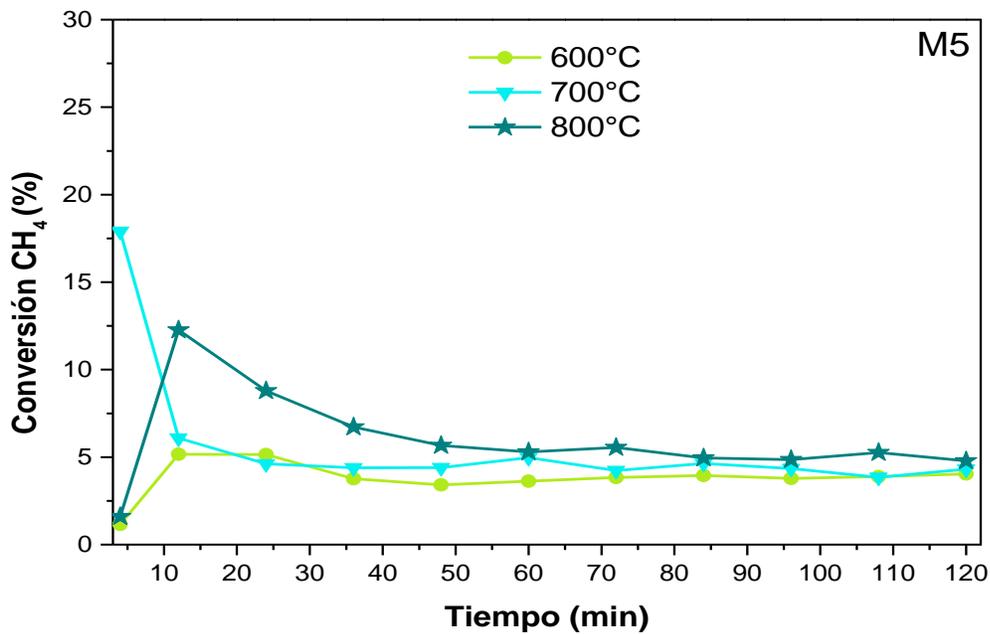


Figura 53.- Perfiles de la actividad catalítica de la muestra M5 a diferentes temperaturas de reacción.

El barrido que se realizó al catalizador M6 se muestra en la figura 54, se observa que la conversión más alta se logró a 800 °C con un valor de 4%, mantuvo una conversión constante hasta finalizar el experimento. A 750 °C se presentó una conversión inicial de 3.5%, hubo un ligero incremento y al final del experimento mostró una conversión de 4%. A las temperaturas de 650 y 700 °C se observa un



comportamiento similar, presentaron conversiones iniciales de 3.1 y 3.3%, respectivamente, manteniendo la actividad constante. Las conversiones más bajas se obtuvieron a las temperaturas de 600 y 550 °C, mostrando una conversión inicial de 1.5 y 0.5%, respectivamente, para después presentar un ligero incremento y al final del experimento alcanzaron conversiones de 2.5% a 600°C y 1.4% a 550 °C.

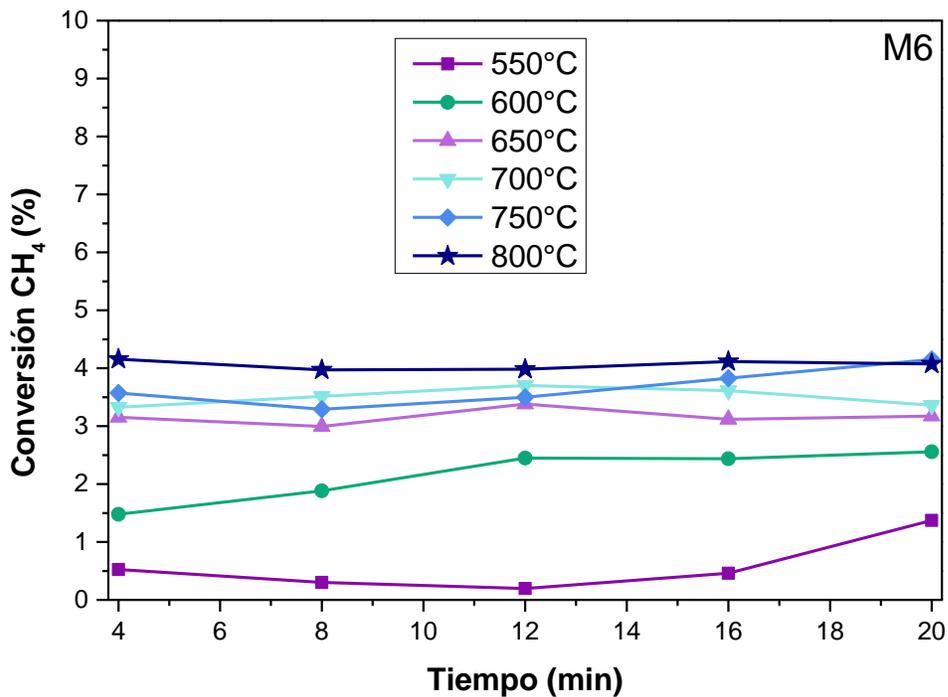


Figura 54.- Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M6 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.

Basados en el comportamiento similar que presentó el material M6 en el barrido a diferentes temperaturas, la evaluación se llevará a cabo a 700 °C, y de esta manera se pudo comparar con los catalizadores M2 y M5. En la figura 55 se muestra el perfil de la actividad catalítica de la muestra M6, se observa que presentó una conversión inicial baja de 0.4%, sin embargo mostró un incremento en la actividad conforme aumentaba el tiempo de reacción, pasado los 120 minutos se obtuvo una conversión de 3.8%.



Al igual que el catalizador M4, se puede atribuir una baja actividad catalítica, debido a la ausencia de partículas metálicas de zinc, es probable que el óxido de zinc se encuentra en forma de partículas nanométricas altamente disperso en el soporte, tal como los muestran los resultados de XRD y TEM (figuras 32 y 40), también podría existir una fuerte interacción entre dichas nanopartículas (localizados en el interior de los poros) con la sílice [188], provocando que sea difícil reducir el óxido a su estado metálico.

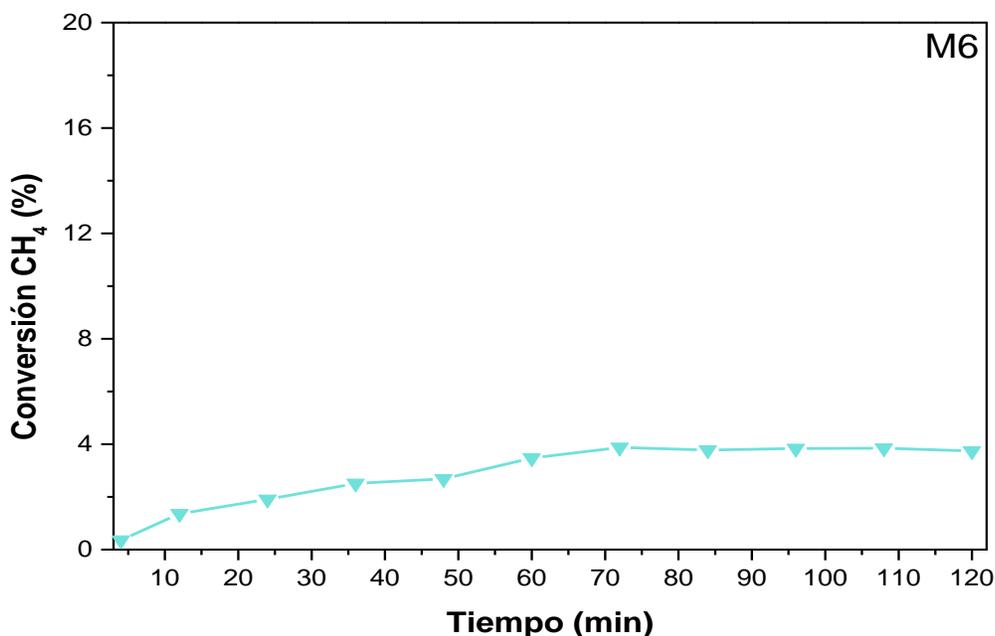


Figura 55.- Perfil de la actividad catalítica de la muestra M6 a la temperatura de reacción de 700 °C.

En la figura 56 se muestra el barrido a diferentes temperaturas que se realizó para el catalizador M7, se observa que a la temperatura de 700 °C se alcanzó la máxima conversión del metano, iniciando con una conversión de 3%, presentó un incremento y a los 8 minutos alcanzó una conversión de 16%, inmediatamente después tuvo un decremento en la conversión hasta 1.3% al final del experimento. A las temperaturas de 750 y 800 °C presentaron un comportamiento catalítico similar, mostrando conversiones iniciales de 2 y 2.7%, respectivamente y conforme aumentaba el tiempo de reacción se observó una disminución en la conversión, alcanzando al final



de la medición 1.3% a 750 °C y 1.7% a 800 °C. Es posible notar que las conversiones más bajas se presentaron a las temperaturas de 600 y 650 °C, siendo de 1.3 y 1%, respectivamente, hasta finalizar el experimento. El catalizador fue inactivo a la temperatura de 550 °C.

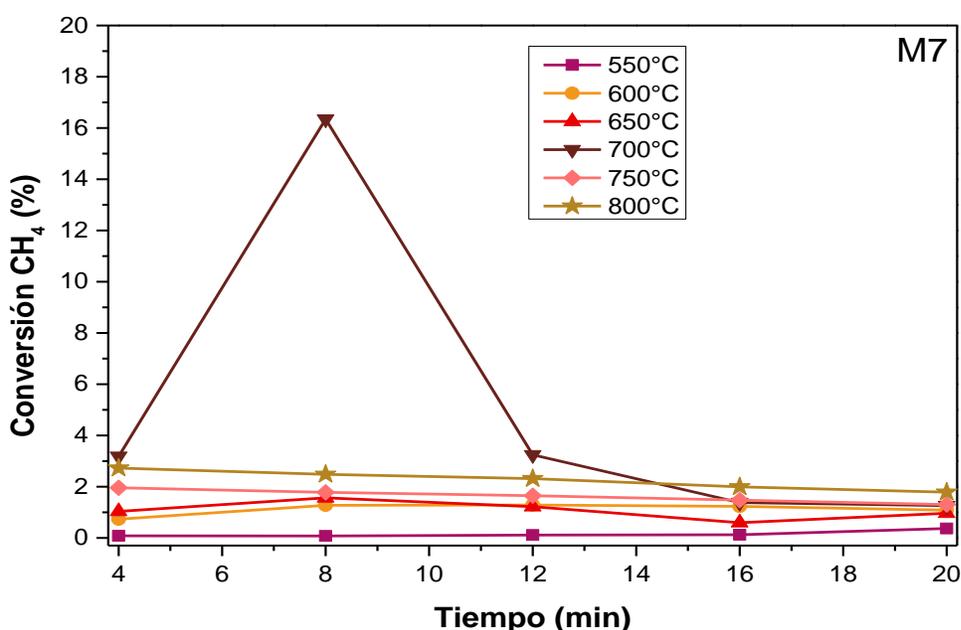


Figura 56.- Barrido a diferentes temperaturas de la muestra M7 a: 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C y 800 °C.

En la figura 57 se presenta el perfil del comportamiento catalítico de la muestra M7, la cual se llevó a cabo a 700 °C, debido a que fue a esta temperatura en la que presentó un mejor desempeño catalítico en el barrido a diferentes temperaturas. Se observa que mostró una conversión inicial de 7% hasta alcanzar un máximo de 7.5% a los 10 minutos de reacción, para después presentar un decremento en la actividad catalítica hasta lograr una conversión de 3.7% al final del experimento. De manera similar como ocurrió con los catalizadores M4 y M6, se le atribuye a la baja actividad catalítica a la ausencia de especies metálicas de tungsteno (W^0), tal como se observó en los resultados obtenidos por TPR (figura 44), el material se redujo a la temperatura máxima en que se realizó la medición a un estado menor de oxidación (WO_2).

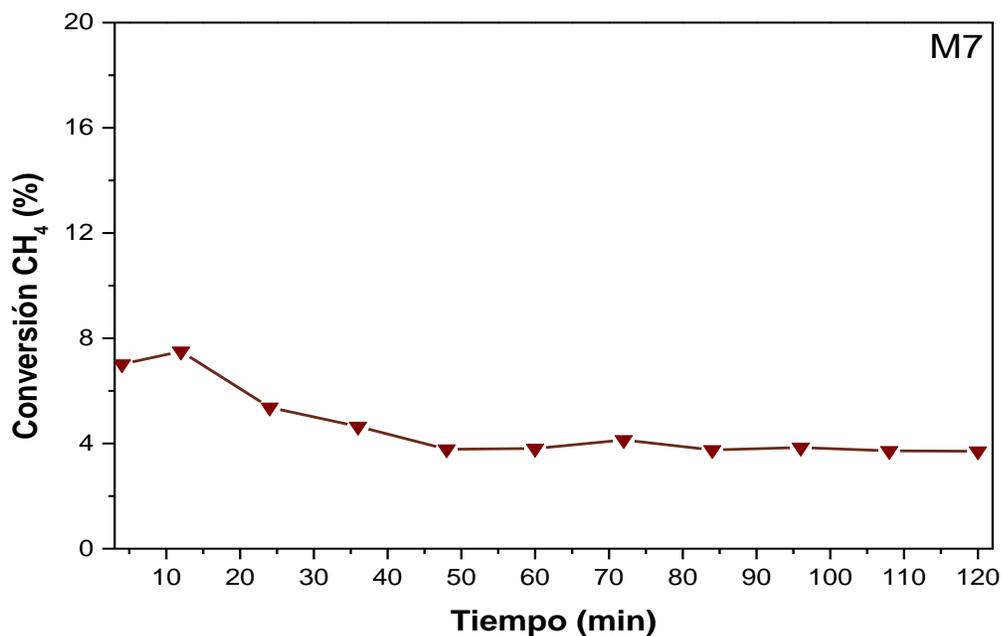


Figura 57.- Perfil de la actividad catalítica de la muestra M7 a la temperatura de reacción de 700 °C.

Se determinó la velocidad de reacción utilizando valores de conversión inicial y a una temperatura de 700 °C para cada uno de los catalizadores, en el anexo C se describe el desarrollo de las ecuaciones que se emplearon para calcular dicho parámetro.

Tabla 8.- Velocidades de reacción para los catalizadores M1 a M7.

MUESTRA	$-r_{\text{CH}_4}$ (mmol/g·min)* 10 ⁻²
M1	22.41
M2	1.49
M3	9.02
M4	0.97
M5	12.07
M6	0.38
M7	5.05



En la tabla 8 se muestran las velocidades de reacción para cada uno de los materiales evaluados, donde se observa que el material identificado como M1 presentó la velocidad de reacción más alta. Así las velocidades de reacción exhiben el siguiente orden de mayor a menor: $M1 > M5 > M3 > M7 > M2 > M4 > M6$.

3.2.1 Morfología del producto de reacción

3.2.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la figura 58 se muestran las micrografías del carbono depositado sobre el catalizador obtenido de la reacción CDM, utilizando la muestra M1 a una temperatura de reacción de 500 °C y un tiempo de reacción de 13 h. En la micrografía 58 a) se observa que se obtuvieron nanofilamentos de carbono de punta cerrada de diferentes diámetros y longitudes, con nanopartículas de níquel en la punta; también se muestran filamentos de carbono de punta abierta que se encuentran marcados con círculos color blanco. De los cuatros tipos de estructuras de filamentos carbonosos que han sido identificados la cual está basado en función de la disposición de las capas de grafeno con respecto a la dirección longitudinal del filamento [247], se encontró la formación de nanofilamentos cerrados (nanopartícula en la punta) tipo “espina de pescado” cuyo diámetro exterior llega ser igual al tamaño de la partícula [248], la cual midió 62 nm señalada con una línea negra, que además alberga en su interior un hueco, con un diámetro interior (región más angosta) de 8 nm, indicada con una línea blanca, tal como se muestra en la figura 58 b). En la literatura se denominan a los filamentos grafiticos tipo “espina de pescado” bajo la nomenclatura de “nanofibras” (CNFs) [248], por consiguiente en la micrografía 58 c) se muestra claramente una nanofibra con una nanopartícula de Ni en la punta, la cual posee un diámetro de 43 nm indicado con una línea negra. Finalmente, se observa en la micrografía 58 d) los planos grafiticos inclinados que conforman a la nanofibra, que presentó un diámetro exterior de 22 nm indicada con una línea negra y un diámetro interior de 2.7 nm indicada con una línea blanca.

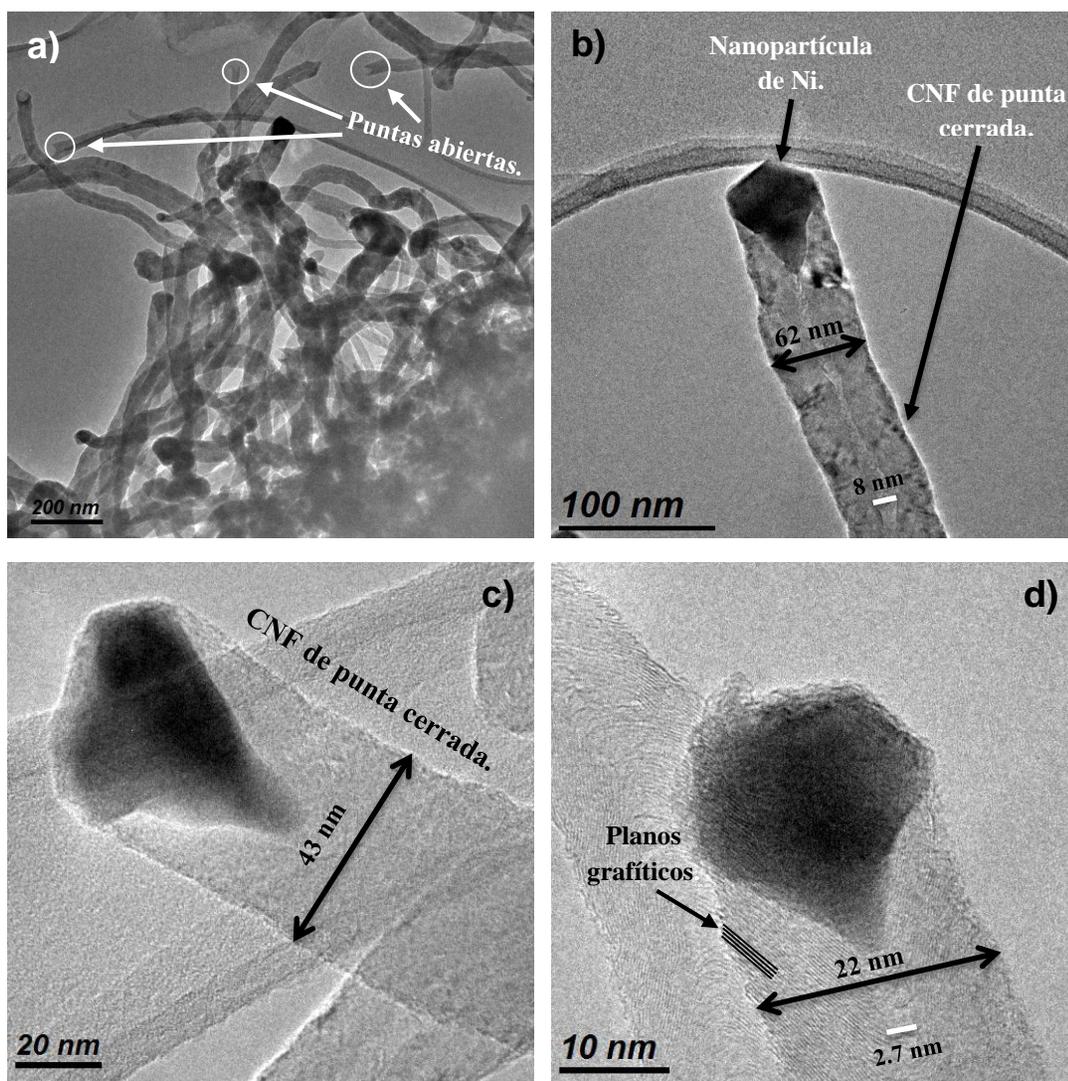


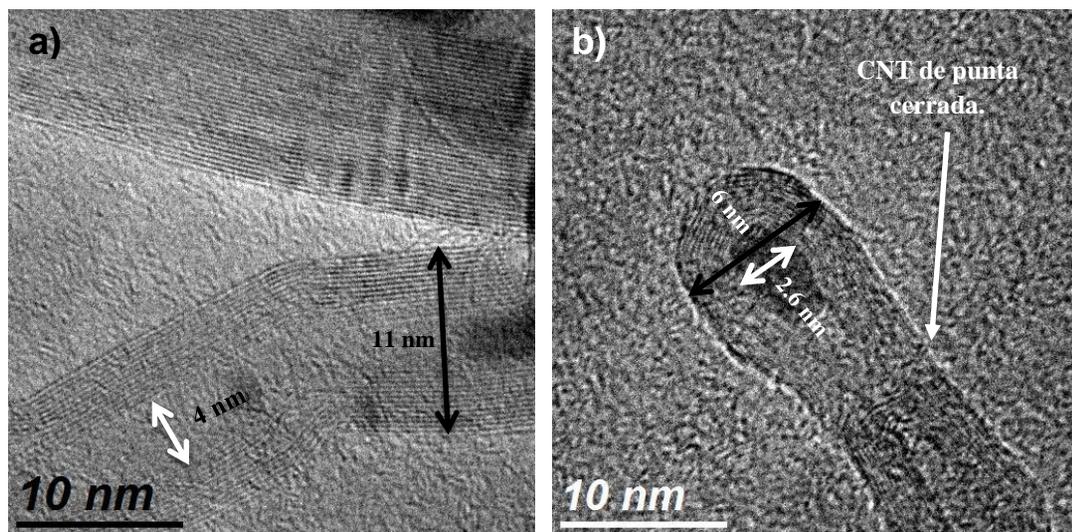
Figura 58.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro del producto de reacción utilizando el catalizador M1.

Las micrografías de la figura 59 muestran los subproductos obtenidos de la reacción de descomposición de metano a la temperatura de 800 °C y un tiempo de reacción de 2h empleando el catalizador M3. De los dos tipos de estructura que han identificado, la morfología encontrada corresponde a un nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) tal como se observa en figura 59 a), se contabilizó 14 capas gráficas; presentó un diámetro exterior de 11 nm señalado con una línea negra y una diámetro interior de 4 nm señalado con una línea blanca. En la figura 59 b) se observa un nanotubo de carbono de punta cerrada conformado por 10 capas de gráficas que



contiene en su interior una partícula de cobalto con forma elíptica, posee un diámetro exterior de 6 nm indicado con una línea negra y diámetro interior de 2.6 nm indicado con una línea blanca. La micrografía 59 c) se muestra otro nanotubo de carbono de punta cerrada que posee en el interior una partícula de cobalto con forma alargada con un diámetro exterior de 10 nm indicado con una línea negra y diámetro interior de 3 nm indicado con una línea blanca. Por último, en la micrografía 59 d) se presenta una nanoestructura conocida como “nanocebollas” [249] que está compuesta de una núcleo que en este caso es una nanopartícula de cobalto, dicha forma de carbono tiene un diámetro de 16 nm indicado con una línea negra y varias capas de grafíticas (~8) la cual cubren completamente a la partícula.

No se mostraron las micrografías de TEM realizadas para las muestras M2, M4, M5, M6 y M7. Para el caso de los materiales M2, M4 y M6 el comportamiento catalítico demostró una baja actividad para ambos casos, y como consecuencia de ello, no se observaron la presencia de materiales nanocarbonosos. Para el caso de catalizador M5, sólo fue posible observar pequeñas cantidades de filamentos de carbono, el tiempo de reacción no fue lo suficiente para lograr la nucleación y el adecuado crecimiento de los nanofibras y/o nanotubos de carbono.



...continúa en la página siguiente

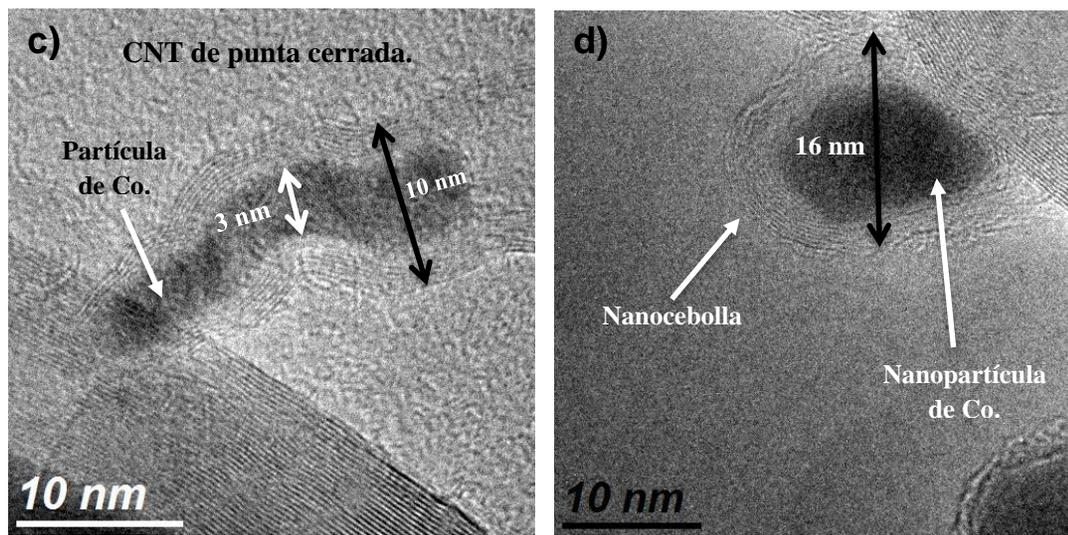


Figura 59.- Micrografías de TEM obtenidas en campo claro del producto de reacción utilizando el catalizador M3.

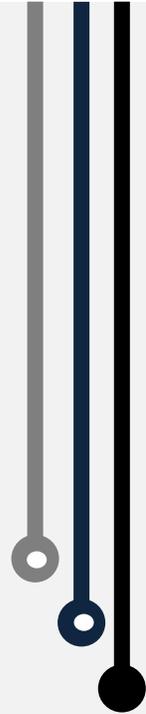
Los resultados mostraron que se obtienen como subproducto de la descomposición catalítica de metano materiales nanocarbonosos, tales como nanofibras, nanotubos de carbono de pared múltiple y nanocebollas. El mecanismo de formación de estos materiales ha sido objeto de controversia, más concretamente a cerca del estado activo del metal responsable del crecimiento. Después de diversas propuestas en los últimos años, parece haber un cierto consenso en la sucesión de etapas que tiene lugar durante el crecimiento de los nanomateriales carbonosos.

En una primera etapa, las moléculas de metano se adsorben y descomponen en la superficie metálica del catalizador, rompiéndose los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono. Los átomos libres de hidrógeno se combinan y desorben como hidrógeno molecular. Los átomos de carbono se disuelven y difunden, en una segunda etapa, a través de la partícula metálica, aunque tampoco se descarta una aportación de la difusión por la superficie del catalizador. Los modelos propuestos más recientemente atribuyen la difusión a un gradiente de concentración de átomos de carbono. Finalmente, el carbono precipita en forma de láminas gráficas permitiendo su crecimiento. El proceso de crecimiento se detiene cuando la partícula metálica es recubierta con exceso de carbono [250].



Capítulo 4

CONCLUSIONES





CONCLUSIONES

- La morfología de los catalizadores vista por SEM presentan diferentes formas superficiales, tales como: tipo “cuerdas”, tipo “trigo” y tipo “esféricas”; distintas a las observadas para la SBA-15 puro, por lo tanto, la incorporación de la fase metálica modificó la morfología superficial del soporte.
- El análisis químico elemental por EDS de cada una de las muestras, nos reportó que las composiciones experimentales se encuentran muy cercanas a la composición nominal calculada para las cargas metálicas.
- El análisis del soporte por XRD confirmó la naturaleza amorfa de la silica, material del que está hecho las paredes de dicho soporte. Así, a ángulos bajos se comprobó la existencia de un alto ordenamiento de poros con un arreglo hexagonal, típico de la SBA-15. Los cristales de las fases metálicas de la mayoría de los materiales fueron identificados como óxidos metálicos, con excepción de la muestra M6 que no mostró picos de difracción que indicaran la presencia de fases cristalinas.
- Las micrografías obtenidos por TEM, permitió observar la estructura mesoporosa del soporte, la SBA-15, también fue posible observar claramente el arreglo hexagonal de poros, que corrobora los resultados obtenidos por XRD. Además reveló que tras la incorporación de las fases metálicas, no se presentó cambios significativos en la mesoestructura del soporte, es decir, se conservó el arreglo hexagonal de poros.
- Los termogramas para la SBA 15 y de los siete materiales sinterizados, en general, mostraron que dichos materiales poseen una buena estabilidad térmica hasta los 1,000 °C, que fue la temperatura máxima del experimento. La mayor pérdida de peso que se registró fue de ~10% un decremento relativamente bajo, que pertenecía a la muestra identificado como M4, dicha pérdida se debió probablemente a la pérdida de oxígeno de la red de MnO_2 resultando en una transformación de fase (Mn_2O_3).
- Las propiedades texturales de la SBA-15, tales como: área superficial (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (d_p) mostraron valores que se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura para este tipo de material mesoporoso. Además se observó que se presentó una disminución del área superficial y del volumen del poro, esto se debió principalmente a la incorporación de los óxidos metálicos sobre la



superficie del soporte, la cual provocaron una obstrucción o bloqueo de los poros. De igual forma, ocurrido un decremento del diámetro de poro de hasta un 75% del valor de referencia (SBA-15), la cual podrían atribuirse a que partículas de tamaño nanométrico se depositaron en el interior de los poros.

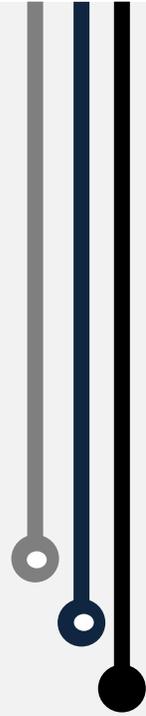
- Los perfiles de TPR nos permitieron obtener información acerca de la naturaleza de las diferentes fases activas presentes, interacción de los óxidos con el soporte y la reducibilidad. En la mayoría de los materiales se logró obtener la fase metálicas que es el fase activa de los catalizadores, con excepciones de las muestras M4, M6 y M7, que no lograron reducirlos hasta obtener el estado metálico, sin embargo, si hubo cambios en su estado de oxidación. Esto ocurrió debido a que las temperaturas de reducción de estos materiales (M4, M6 y M7) y así poder obtener las especies metálicas, son mayores a la temperatura máxima en que se llevó acabo los experimentos (>800 °C).
- Todos los catalizadores presentaron actividad catalítica en la descomposición de metano en mayor o menor grado de conversión, el catalizador de M1 fue el que alcanzó la conversión más alta con un valor de 40% a la temperatura de 700 °C, además también fue la que mostró la mejor estabilidad catalítica a la temperatura de 500 °C durante un tiempo de reacción de 13 horas. El catalizador M2 logró alcanzar una conversión máxima de 12.5% a 700 °C y el catalizador M5 obtuvo una conversión máxima de 18% a la misma temperatura. No obstante, estos materiales presentaron decrementos en su actividad catalítica como consecuencia del carbono depósito sobre el catalizador. Dicho carbono se depositó sobre la superficie del catalizador provocando el bloqueo de los sitios activos o por la acumulación del carbono en la entrada de los poros del catalizador bloqueando el acceso de los reactantes hacia el interior de los mismos.
- Los catalizadores identificados como M4, M6 y M7 mostraron baja actividad catalítica, conversiones con valores menores del 10%, la cual podría atribuir a la ausencia de partículas metálicas; ya que para llevar acabo la reacción de descomposición catalítica de metano se requiere que el catalizador presente fases activas en su forma metálica.



- La morfología de los productos de reacción obtenidas de la descomposición catalítica del metano fueron analizados por TEM, donde se observaron la formación de materiales nanocarbonosos. Se encontraron nanofibras de carbono tipo “espina de pescado” en su mayoría de punta cerrado cuando se empleó el catalizador M1 a una temperatura de 500 °C, las CNFs presentó diámetro exterior entre 20–62 nm; la longitud de estos materiales es difícil cuantificar dado que resulta imposible asignar el inicio y final de una fibra individual en las micrografías registradas, pero se estima que son entre 50 y 100 μm de acuerdo a lo reportado en la literatura. Cuando se utilizó el catalizador de cobalto a la temperatura de 800 °C se observó la formación de MWCNTs con diámetro exterior entre 6–11 nm y la región hueca del nanotubo presentó un diámetro de entre 3 y 4 nm, además se observaron la formación de estructuras de carbono tipo “nanocebollas”, que está conformado por una nanopartícula de cobalto como núcleo cubierta completamente por varias capas de grafíticas.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS





REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. García, «Manual de estadísticas energéticas», Organización Latinoamericana de Energía, 2011.
- [2] F. Orecchini, «The era of energy vectors», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 31, pp. 1951-1954, 2006.
- [3] J. I. Linares Hurtado, B. Y. Moratilla Soria, «El hidrógeno y la energía», Madrid, España, Universidad Pontificia Comillas.
- [4] O. Solarza Feria, «Hidrógeno y celdas de combustibles», Ciencia y Desarrollo, vol. 38, nº 257, pp. 44-46, 2012.
- [5] T. N. Veziroglu, S. Sahim, «21st Century's energy: Hydrogen energy system», Energy Conversion and Management, vol. 49, pp. 1819-1822, 2008.
- [6] International Energy Agency, «World energy outlook», Paris, France, 2013.
- [7] International Energy Agency, «Key world energy statistics», Paris, France, 2013.
- [8] REN21, «Renewables 2013 global status report», Paris, France, 2013.
- [9] BP, «Statistical review of world energy», London, England, 2013.
- [10] F. Posso, «Energía y ambiente. Pasado, presente y futuro parte uno: Sistema energético basado en fuentes fósiles», Geoenseñanza, vol. 5, nº 002, pp. 197-228, 2000.
- [11] BP, «Annual report and accounts», London, England, 2004.
- [12] F. Sánchez Alvabera, «Desarrollo productivo basado en la explotación de los recursos naturales», Naciones Unidas, Santiago de Chile, 2004.
- [13] A. Romero Salvador, «Contribución de la catálisis al cumplimiento de los objetivos de Kioto», Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, vol. 101, nº 2, pp. 347-360, 2007.
- [14] International Energy Agency, «CO₂ emissions from fuel combustion», Paris, France, 2013.
- [15] X. Li, «Green energy for sustainability and energy security», of Green energy. Basic concepts and fundamentals, London, England, Springer-Verlag, 2011, pp. 1-16.
- [16] F. Posso, «Energía y ambiente: pasado, presente y futuro. Parte tres», Geoenseñanza, vol. 8, pp. 49-66, 2003.



- [17] T. N. Veziroglu, «21st century's energy: hydrogen energy system», of Assessment of hydrogen energy for sustainable development, Springer, 2007, pp. 9-31.
- [18] C.-J. Winter, «Hydrogen energy abundant, efficient, clean: A debate over the energy system of change», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, pp. S1-S52, 2009.
- [19] J. Dufour, D. P. Serrano, J. L. Gálvez, J. Moreno, A. González, «Hydrogen production from fossil fuels: life cycle assessment of technologies with low greenhouse gas emissions», Energy Fuels, vol. 25, pp. 2194-2202, 2011.
- [20] J. N. Armor, «The multiple roles for catalysis in the production of H₂», Applied Catalysis A: General, vol. 176, pp. 159-176, 1999.
- [21] A. Contreras, J. Carpio, M. Molero, T. N. Veziroglu, «Solar-hydrogen: An energy system for sustainable development in Spain», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 24, pp. 1041-1052, 1999.
- [22] P. Hoffmann, «A history of hydrogen energy», of Tomorrow's energy hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet, Cambridge, England, The MIT Press, 2001, pp. 27-51.
- [23] A. Demirbas, «Hydrogen», of Biohydrogen: For future engine fuel demands, Heidelberg, Germany, Springer-Verlag, 2009, pp. 105-161.
- [24] C.- J. Winter, «Into the hydrogen energy economy milestones», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, pp. 681-685, 2005.
- [25] C. Song, «Overview of hydrogen production options for hydrogen energy development, fuel-cell fuel processing and mitigation of CO₂ emissions», of Proc. 20th International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, U.S.A., 2003.
- [26] J. Rifkin, «El nacimiento de la economía del hidrógeno», de La Economía del Hidrógeno, Barcelona, España, Paidós Ibérica, 2002, pp. 215-264.
- [27] Á. M. Figueroa Hernández, «Construcción y caracterización de un reactor de plasma de barrera dieléctrica para la producción de hidrógeno a partir de gas metano», Querétaro, México. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, 2010.
- [28] J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel, «La economía del hidrógeno. Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI», Producción y almacenamiento de hidrógeno, pp. 33-36, 2005.
- [29] G. Zini, P. Tartarini, «Hydrogen», of Solar hydrogen energy systems. Science and technology for the hydrogen economy, Rome, Italy, Springer-Verlag, 2012, pp. 13-28.



- [30] C. Ngô, J. B. Natowitz, «Hydrogen», of Our energy future. Resources, alternatives, and the environment, New Jersey, U.S.A., John Wiley & Sons, 2009, pp. 405-450.
- [31] N. Greenwood, A. Earnshaw, «Chemistry of the elements», Second edition, London, England, Butterworth-Heinemann, 1998, pp. 32-64.
- [32] I. Cid Jiménez, «Hidrógeno: Vector energético en el siglo XXI», Zaragoza, España, 2010.
- [33] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, S. Suda, «Properties of hydrogen», Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2008, pp. 71-147.
- [34] «H₂-Training. Tecnologías del hidrógeno», Fundación San Valero de la Unión Europea, Zaragoza, España, 2008.
- [35] T. K. Ghosh, M. A. Prelas, «Hydrogen energy», of Energy resources and system. Volume 2: Renewable resources., Columbia Missouri, U.S.A., Springer Science+Business Media B.V., 2011, pp. 495-624.
- [36] B. Sørensen, «Hydrogen», Second edition, Elsevier, 2012, pp. 5-94.
- [37] A. T. Yoder López, «El hidrógeno como fuente alterna de energía», México, D.F., 2007.
- [38] M. Laborde, M. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. González Suárez, M. Gutiérrez Ortiz, V. Kajarov, A. Rodríguez, «Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustibles», Ciencia y Tecnología para el desarrollo, Buenos Aires, Argentina, 2006.
- [39] M. Momirlan, T. N. Veziroglu, «The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, pp. 795-802, 2005.
- [40] V. Balzani, N. Armaroli, «Energy for a sustainable world: From the oil age to a sun-powered future», Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2011, pp. 279-299.
- [41] J. R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen, «Large-scale hydrogen production», CATTECH, vol. 6, pp. 150-159, 2002.
- [42] A. J. Vizcaíno Mandridejos, «Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados», Móstoles, España. Tesis de Doctorado. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, 2007.
- [43] K. V. Kordesch, G. R. Simander, «Fuel cells and their applications», Weinheim, Germany, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996, pp. 298-338.



- [44] A. Godula-Jopek, W. Jehle, J. Wellnitz, «Hydrogen storage technologies: New materials, transport, and infrastructure», First edition, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012, pp. 11-79.
- [45] <http://www.uigi.com/compair.html>
- [46] International Energy Agency, «Energy technology perspectives 2012, pathway to a clean energy system», Paris, France, 2012.
- [47] A. González García, «Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno», Asociación Española del Hidrógeno, 2007.
- [48] I. Dincer, «Green methods for hydrogen production», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 1954-1971, 2012.
- [49] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, «Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review», Energy & Fuel, vol. 19, pp. 2098-2106, 2005.
- [50] H. H. Espinosa Hernández, J. A. Ruíz Zárate, «Hipótesis para la generación de energía eléctrica mediante pilas de combustible de hidrógeno», Estado de México, México. Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan-Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
- [51] Z. Wang, R. R. Robert, G. F. Naterer, K. S. Gabriel, «Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar to hydrogen production technologies», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 16287-16301, 2012.
- [52] U. Sahaym, M. G. Norton, «Advances in the application of nanotechnology in enabling a hydrogen economy», Journal of Materials Science, vol. 43, pp. 5395-5429, 2009.
- [53] B. C. R. Ewan, R. W. K. Allen, «A figure of merit assessment of the routes to hydrogen», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, pp. 809-819, 2005.
- [54] M. Momirlan, T. N. Veziroglu, «Current status of hydrogen energy», Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 6, pp. 141-179, 2002.
- [55] P. Corbo, O. Veneri, «Hydrogen as future energy carrier», of Hydrogen fuel cells for road vehicles, green energy and technology, London, England, Springer-Verlag, 2011, pp. 33-70.
- [56] M. Balat, «Possible methods for hydrogen production», Energy Sources, Part A, vol. 31, pp. 39-50, 2009.



- [57] S. Hocêvar, W. Summers, «Hydrogen production», of Hydrogen technology, Berlin, Germany, Springer-Verlag, 2008, pp. 15-79.
- [58] P. Tomczyk, «Fundamental aspects of the hydrogen economy», World Futures, vol. 65, pp. 427-435, 2009.
- [59] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, «From hydrocarbons to hydrogen: Towards a sustainable future», of Light, water, hydrogen, New York, U.S.A., Springer Science+Business Media, 2008.
- [60] J. L. G. Fierro, M. A. Peña, J. P. Gómez, «New catalytic routes for syngas and hydrogen production», Applied Catalysis A: General, vol. 144, pp. 7-57, 1996.
- [61] J. N. Armor, «Catalysis and the hydrogen economy», Catalysis Letters, vol. 101, pp. 131-135, 2005.
- [62] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, «An overview of hydrogen production technologies», Catalysis Today, vol. 139, pp. 244-260, 2009.
- [63] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, F. Al-Muhaish, «Review: Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon», Applied Catalysis A: General, vol. 359, pp. 1-24, 2009.
- [64] N. Muradov, «Hydrogen from fossil fuels without CO₂ emissions», of Advances in Hydrogen Energy, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002, pp. 1-16.
- [65] A. F. Ghenciu, «Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems», Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 6, pp. 389-399, 2002.
- [66] D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp, R. L. Dickenson, «Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook», Fuel Processing Technology, vol. 71, pp. 139-148, 2001.
- [67] F. Joensen, J. R. Rostrup-Nielsen, «Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells», Journal of Power Sources, vol. 105, pp. 195-201, 2002.
- [68] M. Krumpelt, T. R. Krause, J. D. Carter, J. P. Kopasz, S. Ahmed, «Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications», Catalysis Today, vol. 77, pp. 3-16, 2002.
- [69] Z. Í. Önsan, «A review: Catalytic processes for clean hydrogen production from hydrocarbons», Turkish Journal of Chemistry, vol. 31, pp. 531-550, 2007.



- [70] E. K. Stefanakos, D. Y. Goswami, S. S. Srinivasan, J. T. Wolan, «Hydrogen energy», of Environmentally conscious alternative energy production, New Jersey, U.S.A., John Wiley & Sons, 2007, pp. 165-206.
- [71] R. Kothari, D. Buddhi, R. L. Sawhney, «Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods», Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 12, pp. 553-563, 2008.
- [72] L. Jörissen, «Prospects of hydrogen as a future energy carrier», of Fuel cells in the waste to energy chain, London, England, Springer-Verlag, 2012, pp. 189-203.
- [73] J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P.-C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans, D. Blake, «Renewable hydrogen production», International Journal of Energy Research, vol. 32, pp. 379-407, 2008.
- [74] N. Z. Muradov, «How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 3, pp. 211-215, 1993.
- [75] N. Muradov, «Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26, pp. 1165-1175, 2001.
- [76] A. Abánades, E. Ruiz, E. M. Ferruelo, F. Hernández, A. Cananillas, «Experimental analysis of direct thermal methane cracking», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 12877-12886, 2011.
- [77] N. A. M. Zabidi, S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, «Hydrogen production by catalytic decomposition of methane», Platform, vol. 3, nº 2, pp. 3-9, 2003.
- [78] K.-S. Han, J.-H. Kim, H.-K. Kim, K.-T. Hwang, «Direct methane cracking using a mixed conducting ceramic membrane for production of hydrogen and carbon», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 38, pp. 16133-16139, 2013.
- [79] S. C. Lee, H. J. Seo, G. Y. Han, «Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over carbon black catalyst at high temperature», Korean Journal of Chemical Engineering, vol. 30, nº 9, pp. 1716-1721, 2013.
- [80] N. Z. Muradov, «CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbons fuel», Energy & Fuels, vol. 12, pp. 41-48, 1998.
- [81] V. A. de la Peña O'Shea, P. Jana, J. M. Coronado, D. P. Serrano, «Mild temperature hydrogen production by methane decomposition over cobalt catalysts prepared with different precipitating agents», International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 7034-7041, 2012.



- [82] P. Jana, V. A. de la Peña O'Shea, J. M. Coronado, D. P. Serrano, «H₂ production by CH₄ decomposition over metallic cobalt nanoparticles: Effect of the catalyst activation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 467, pp. 371-379, 2013.
- [83] J. L. Pinilla, R. Utrilla, R. K. Karn, I. Suelves, M. J. Lázaro, R. Moliner, A. B. García, J. N. Rouzaud, «High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 7832-7843, 2011.
- [84] J. S. Prasad, V. Dhand, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, «Production of hydrogen and carbon nanofibers through the decomposition of methane over activated carbon supported Ni catalysts», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 11702-11711, 2011.
- [85] A. Konieczny, K. Mondal, T. Wiltowski, P. Dydo, «Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 264-272, 2008.
- [86] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, «Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction», *Catalysis Today*, vol. 102-103, pp. 225-233, 2005.
- [87] R. Guil-López, V. La Parola, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, «Hydrogen production via CH₄ pyrolysis: Regeneration of ex hydrotalcite oxide catalysts», *Catalysis Today*, vol. 116, pp. 289-297, 2006.
- [88] M. S. Rahman, E. Croiset, R. R. Hudgins, «Catalytic decomposition of methane for hydrogen production», *Topics in Catalysis*, vol. 37, nº 2-3, pp. 137-145, 2006.
- [89] T. V. Choudhary, D. W. Goodman, «Methane decomposition: Production of hydrogen and carbon filaments», *The Royal Society of Chemistry*, vol. 19, pp. 164-183, 2006.
- [90] A. C. Lua, H. Y. Wang, «Decomposition of methane over unsupported porous nickel and alloy catalyst», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 132-133, pp. 468-478, 2013.
- [91] J. Chen, Y. Qiao, Y. Li, «Modification of Ni state to promote the stability of Ni–Al₂O₃ catalyst in methane decomposition to produce hydrogen and carbon nanofibers», *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 191, pp. 107-113, 2012.
- [92] K. Tapia-Parada, G. Valverde-Aguilar, A. Mantilla, M. A. Valenzuela, E. Hernández, «Synthesis and characterization of Ni/Ce–SiO₂ and Co/Ce–TiO₂ catalysts for methane decomposition», *Fuel*, vol. 110, pp. 70-75, 2013.
- [93] H. Y. Wang, A. C. Lua, «Development of metallic nickel nanoparticle catalyst for the decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 26765-26775, 2012.



- [94] J. Ashok, P. S. Reddy, G. Raju, M. Subrahmanyam, A. Venugopal, «Catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon nanofibers over Ni-Cu-SiO₂ Catalysts», *Energy & Fuel*, vol. 23, pp. 5-13, 2009.
- [95] A. F. Cunha, J. J. M. Órfao, J. L. Figueiredo, «Catalytic decomposition of methane on Raney-type catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 348, pp. 103-112, 2008.
- [96] J. Ashok, G. Raju, P. S. Reddy, M. Subrahmanyam, A. Venugopal, «Catalytic decomposition of CH₄ over NiO–Al₂O₃–SiO₂ catalysts: Influence of catalyst preparation conditions on the production of H₂», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 4809-4818, 2008.
- [97] M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, «Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition», *Catalysis Today*, vol. 77, pp. 225-235, 2002.
- [98] Z. Bai, H. Chen, W. Li, B. Li, «Hydrogen production by methane decomposition over coal char», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 899-905, 2006.
- [99] N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu, «From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 225-237, 2005.
- [100] K. P. De Jong, J. W. Geus, «Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications», *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 42, n° 4, pp. 481-510, 2000.
- [101] S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, «Mn/Ni/TiO₂ catalyst for the production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition», *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 1336-1345, 2004.
- [102] H. Ogihara, S. Takenaka, I. Yamanaka, E. Tanabe, A. Genseki, K. Otsuka, «Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 238, pp. 353-360, 2006.
- [103] J. Ashok, S. N. Kumar, M. Subrahmanyam, A. Venugopal, «Production of CO_x free hydrogen by catalytic decomposition of methane over Ni/HY catalysts», *Catalysis Letters*, vol. 118, n° 1-2, pp. 139-145, 2007.
- [104] G. Sierra Gallego, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Mondragón, «Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO₃ perovskite», *Catalysis Today*, vol. 149, pp. 365-371, 2010.
- [105] M. Steinberg, «The Hy-C process (thermal decomposition of natural gas) potentially the lowest cost source of hydrogen with the least CO₂ emission», *Energy Conversion and Management*, vol. 6-9, n° 36, pp. 791-796, 1995.



- [106] T. Rostrup-Nielsen, «Manufacture of hydrogen», *Catalysis Today*, vol. 106, nº 1-4, pp. 293-296, 2005.
- [107] J. L. Pinilla, I. Suelves, M. J. Lázaro, R. Moliner, J. M. Palacios, «Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2515-2524, 2008.
- [108] J. L. G. Fierro, M. E. Rivas, C. E. Hori, M. R. Goldwasser, A. Griboval-Constant, «H₂ production from CH₄ decomposition: Regeneration capability and performance of nickel and rhodium oxide catalysts», *Journal of Power Sources*, vol. 184, pp. 265-275, 2008.
- [109] R. Guil-López, V. La Parola, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, «Evolution of the Ni-active centres into ex hydrotalcite oxide catalysts during the CO_x-free hydrogen production by methane decomposition», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 7042-7055, 2012.
- [110] M. Steinberg, H. C. Cheng, «Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 14, nº 11, pp. 797-820, 1989.
- [111] N. Muradov, «Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels», *Proceedings of the 2000 U.S DOE Hydrogen Program Review*, vol. NREL/CP-570-28990, pp. 71-97, 2000.
- [112] G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragón, «Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni^o/La₂O₃ obtenido a partir de la perovskita LaNiO_{3-δ}», *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquía*, vol. 44, pp. 7-19, 2008.
- [113] H. J. Grabke, «Evidence on the surface concentration of carbon on gamma iron from the kinetics of the carburization in CH₄-H₂», *Metallurgical Transactions B*, vol. 1, pp. 2972-2975, 1970.
- [114] C. A. Bernardo, I. Alstrup, J. R. Rostrup-Nielsen, «Carbon deposition and methane steam reforming on silica-supported Ni-Cu catalysts», *Journal of Catalysis*, vol. 96, pp. 517-534, 1985.
- [115] M. C. Demicheli, E. N. Ponzi, O. A. Ferretti, A. A. Yeramian, «Kinetics of carbon formation from CH₄-H₂ mixtures on nickel-alumina catalyst», *Chemical Engineering Journal*, vol. 46, pp. 129-136, 1991.
- [116] S. G. Zavarukhin, G. G. Kuvshinov, «The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 272, pp. 219-227, 2004.



- [117] J.-W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles, «Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst», *Journal of Catalysis*, vol. 169, pp. 250-262, 1997.
- [118] S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, P. S. T. Sai, «Kinetic studies on catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon over Ni/TiO₂ catalyst», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 4864-4870, 2004.
- [119] R. I. Dudina, L. B. Avdeeva, V. N. Gavrilin, V. I. Zaikovskii, V. V. Chenoskov, «Method for production of a ferromagnetic graphitized material», Russian patent 1828066.
- [120] N. Muradov, «How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emissions», 9th Miami International Congress on Energy and Environment, Miami Beach, Florida, vol. 2, 1989.
- [121] N. Muradov, «Hydrogen from fossil fuels without CO₂ emissions: perspectives and applications», Hypothesis International Symposium, Cassino-Gaeta, Italy, 1995.
- [122] V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, R. A. Buyanov, V. V. Molchanov, L. M. Plyasova, «The formation of morphological structures of carbon from hydrocarbons on nickel-containing catalyst», *Kinetics and Catalysis*, vol. 1, n° 35, pp. 130-135, 1994.
- [123] V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, R. A. Buyanov, V. V. Molchanov, L. M. Plyasova, «Morphology of carbon from methane on nickel-containing catalyst», *Catalysis Today*, vol. 24, pp. 265-267, 1995.
- [124] V. N. Parmon, G. G. Kuvshinov, V. A. Sobyenin, «Innovative processes for hydrogen production from natural gas and other hydrocarbons», *Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany, 1995.
- [125] Y. Zhang, K. J. Smith, «Carbon formation threshold and catalyst deactivation during CH₄ decomposition on supported Co and Ni catalysts», *Catalysis Letters*, vol. 95, pp. 7-12, 2004.
- [126] Y. Li, J. Chen, Y. Qin, L. Chang, «Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst», *Energy & Fuels*, vol. 14, pp. 1188-1194, 2000.
- [127] P. Ammendola, R. Chirone, G. Ruoppolo, G. Russo, «Production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor», *Chemical Engineering Journal*, vol. 154, pp. 287-294, 2009.
- [128] A. Venugopal, S. N. Kumar, J. Ashok, D. H. Prasad, V. D. Kumari, K. B. S. Prasad, M. Subrahmanyam, «Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1782-1788, 2007.



- [129] H. T. Jang, W. S. Cha, «Hydrogen production by the thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor», *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, nº 2, pp. 374-377, 2007.
- [130] O. A. González, M. A. Valenzuela, J.-A. Wang, «Catalytic decomposition of methane over cerium-doped Ni Catalysts», *Materials Research Society*, vol. 885, pp. 0885-A09-49, 2006.
- [131] V. V. Chesnokov, A. S. Chichkan, «Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni–Cu–Fe/Al₂O₃ catalyst», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 2979-2985, 2009.
- [132] G. B. Nuernberg, H. V. Fajardo, D. Z. Mezalira, T. J. Casarin, L. F. D. Probst, N. L. V. Carreño, «Preparation and evaluation of Co/Al₂O₃ catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: Influence of operating conditions on catalyst performance», *Fuel*, vol. 87, pp. 1698-1704, 2008.
- [133] J. Ashok, G. Raju, P. S. Reddy, M. Subrahmanyam, A. Venugopal, «Catalytic decomposition of CH₄ over NiO–Al₂O₃–SiO₂ catalysts: Influence of catalyst preparation conditions on the production of H₂», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 4809-4818, 2008.
- [134] G. Wang, Y. Jin, G. Liu, Y. Li, «Production of hydrogen and nanocarbon from catalytic decomposition of methane over a Ni–Fe/Al₂O₃ Catalyst», *Energy Fuels*, vol. 27, pp. 4448-4456, 2013.
- [135] K.-Y. Lee, W.-M. Yeoh, S.-P. Chai, S. Ichikawa, A. Rahman Mohamed, «Catalytic decomposition of methane to carbon nanotubes and hydrogen: the effect of metal loading on the activity of CoO–MoO/Al₂O₃ catalyst», *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol. 21, pp. 158-170, 2013.
- [136] D. Torres, S. de Llobet, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, «Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor», *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, pp. 367-373, 2012.
- [137] W. Wang, H. Wang, Y. Yang, S. Jiang, «Ni–SiO₂ and Ni–Fe–SiO₂ catalysts for methane decomposition to prepare hydrogen and carbon filaments», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 9058-9066, 2012.
- [138] J. A. Wang, J. C. Guevara, L. F. Chen, M. A. Valenzuela, P. Salas, A. García-Ruiz, J. A. Toledo, M. A. Cortes-Jácome, C. Angeles-Chavez, O. Novaro, «Ni/Ce–MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 3509-3521, 2010.



- [139] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, «LaNiO₃ perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane: Influence of temperature and presence of H₂ in feed stream», *Catalysis Today*, vol. 171, pp. 24-35, 2011.
- [140] G. De B. Nuernberg, H. V. Fajardo, E. L. Foletto, S. M. Hickel-Probst, N. L. V. Carreño, L. F. D. Probst, J. Barrault, «Methane conversion to hydrogen and nanotubes on Pt/Ni catalysts supported over spinel MgAl₂O₄», *Catalysis Today*, vol. 176, pp. 465-469, 2011.
- [141] J. Ashok, S. N. Kumar, M. Subrahmanyam, A. Venugopal, «Pure H₂ production by decomposition of methane over Ni supported on hydroxyapatite catalysts», *Catalysis Letters*, vol. 121, pp. 283-290, 2008.
- [142] L. B. Avdeeva, T. V. Reshetenko, Z. R. Ismagilov, V. A. Likholobov, «Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon», *Applied Catalysis A: General*, vol. 228, pp. 53-63, 2002.
- [143] M. D. Amiridis, R. Aiello, J. E. Fiscus, H.-C. zur Loye, «Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration», *Applied Catalysis A: General*, vol. 192, pp. 227-234, 2000.
- [144] P. Behrens, «Mesoporous inorganic solids», *Advanced Material*, vol. 5, nº 2, pp. 127-132, 1993.
- [145] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, «Tailored porous materials», *Chemistry of Materials*, vol.11, pp. 2633-2656, 1999.
- [146] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscow, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, nº 4, pp. 603-619, 1985.
- [147] P. Rodríguez, F. Aguirre, E. Sosa, E. García, M. Villarroel, A. Uzcategui, H. Del Castillo, E. Bastardo, F. Imbert, «Síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 modificados con ácido tungstofosfórico», *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 75, nº 4, pp. 464-472, 2009.
- [148] J. A. Posada, O. H. Giraldo, C. A. Cardona, «Síntesis y caracterización de sílicas mesoestructuradas funcionalizadas con grupos acidosulfónicos», *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia*, vol. 58, pp. 63-73, 2011.
- [149] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, «Process for producing low-bulk density silica», *United State of America patent 3,556,725*, 1969.
- [150] C.-Y. Lai, «Mesoporous silica nanomaterials applications in catalysis», *Journal of Thermodynamics & Catalysis*, vol. 5, nº 1, pp. 1-3, 2013.



- [151] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, «A 28 year old synthesis of micelle-templated mesoporous silica», *Microporous Materials*, vol.10, pp. 283-286, 1997.
- [152] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, «The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials», *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, nº 4, pp. 988-992, 1990.
- [153] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism», *Nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [154] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, «A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [155] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, «Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants», *Science*, vol. 269, pp. 1242-1244, 1995.
- [156] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, «A neutral templating route to mesoporous molecular sieves», *Science*, vol. 267, pp. 865-867, 1995.
- [157] R. Ryoo, J. Kim, C. Ko, C. Shin, «Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 17718-17721, 1996.
- [158] G. D. Stucky, Q. Huo, D. Margolese, «Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials», *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 1147-1160, 1996.
- [159] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, «Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 6024-6036, 1998.
- [160] C. Yu, Y. Yu, L. Miao, D. Zhao, «Highly ordered mesoporous silica structure templated by poly (butylene oxide) segment di- and tri-block copolymers», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 44-45, pp. 65-72, 2001.
- [161] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, «A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure», *Nature Materials*, vol. 12, pp. 801-805, 2003.
- [162] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, «Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores», *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.



- [163] M. V. Lombardo, «Síntesis y propiedades de sílice mesoporosa híbrida y su uso en recuperación secundaria de iones divalentes», Tesis de Doctorado, Instituto de Investigaciones e Ingeniería Ambiental-UNSAM, Buenos Aires, Argentina, 2013.
- [164] V. H. Macías Alcántara, «Heteropolicompuestos NiMoP soportados en Ti/SBA-15 como catalizadores en la hidrodesulfuración del 4,6 dimetildibenzotiofeno», Tesis de Maestría, Facultad de Química-Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 2011.
- [165] S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb, «Study of the formation of the mesoporous material SBA-15 by EPR spectroscopy», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 1739-1748, 2003.
- [166] M. D. Gracia Serrano, «Silicatos de circonio con estructura SBA-15 como catalizadores en procesos de alquilación y acilación Friedel-Crafts», Tesis de Doctorado, Universidad de Córdoba, Córdoba, España, 2011.
- [167] M. Mesa, L. Sierra, J.-L. Guth, «Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 112, pp. 338-350, 2008.
- [168] G. García López, «Producción de hidrógeno por reformado de etanol sobre catalizadores Ni/SBA-15 preparados por síntesis directa», Tesis de Licenciatura, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología-URJC, Madrid, España, 2008.
- [169] W. W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G. D. Stucky, «Evaluating pore sizes in mesoporous materials: A simplified standard adsorption method and a simplified Broekhoff-de Boer method», *Langmuir*, vol. 15, pp. 5403-5409, 1999.
- [170] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, «Characterization of the porous structure of SBA-15», *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1961-1968, 2000.
- [171] M. Impérator-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, «Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 11925-11933, 2000.
- [172] K. Miyazawa, S. Inagaki, «Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15», *Chemical Communications*, vol. 21, pp. 2121-2122, 2000.
- [173] J. S. Pardo Mata, «Incorporación de titanio y molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas», Tesis de Doctorado, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología-URJC, Madrid, España, 2007.
- [174] J. F. Pola Albores, «Descomposición de metano mediante catalizadores bimetálicos de níquel-cobre», México, D.F. Tesis de Maestría, ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, 2006.



- [175] D. Zhang, A. Duan, Z. Zhao, X. Wang, G. Jiang, J. Liu, C. Wang, M. Jin, «Synthesis, characterization and catalytic performance of meso-microporous material beta-SBA-15-supported NiMo catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene», *Catalysis Today*, vol. 175, pp. 477-484, 2011.
- [176] R. Moulin, J. Schmitt, A. Lecchi, J. Degrouard, M. Impérator-Clerc, «Morphologies of mesoporous SBA-15 particles explained by the competition between interfacial and bending energies», *Soft Matter*, vol. 9, pp. 11085-11092, 2013.
- [177] Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, «Electrochemical capacitance characterization of NiO with ordered mesoporous structure synthesized by template SBA-15», *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 3223-3227, 2006.
- [178] M. U. Anu Prathap, B. Kaur, R. Srivastava, «Direct synthesis of metal oxide incorporated mesoporous SBA-15 and their applications in non-enzymatic sensing of glucose», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 381, pp. 143-151, 2012.
- [179] P. Lanzafame, S. Perathoner, G. Centi, F. Frusteri, «Synthesis and characterization of Co-containing SBA-15 catalysts», *Journal of Porous Materials*, vol. 14, pp. 305-313, 2007.
- [180] X. Zhang, C. Yuan, M. Li, B. Gao, X. Wang, X. Zheng, «Synthesis and characterization of mesoporous, tungsten-containing molecular sieve composites», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 2209-2215, 2009.
- [181] P. Bhangé, D. S. Bhangé, S. Pradhan, V. Ramaswamy, «Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity», *Applied Catalysis A: General*, vol. 400, pp. 176-184, 2011.
- [182] S. Abate, P. Lanzafame, S. Perathoner, G. Centi, «SBA-15 as a support for palladium in the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂», *Catalysis Today*, vol. 169, pp. 167-174, 2011.
- [183] N. Wang, W. Chu, T. Zhang, X. S. Zhao, «Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 19-30, 2012.
- [184] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, «Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures», *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 1380-1385, 1998.
- [185] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, «Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15», *Chemistry Materials*, vol. 12, pp. 275-279, 2000.



- [186] S. Zhu, X. Wang, W. Huang, D. Yan, H. Wang, D. Zhang, «Growth of width-controlled nanowires MnO_2 from mesoporous carbon and investigation of their properties», *Journal of Materials Research*, vol. 21, pp. 2847-2854, 2006.
- [187] A. Moosavi, M. Sarrafi, A. Aghaei, F. A. Hessari, M. Keyanpour-Rad, «Synthesis of mesoporous ZnO/SBA-15 composite via sonochemical route», *Micro & Nano Letters*, vol. 7, pp. 130-133, 2012.
- [188] Q. Lu, Z. Wang, J. Li, P. Wang, X. Ye, «Structure and photoluminescent properties of ZnO encapsulated in mesoporous silica SBA-15 fabricated by two-solvent strategy», *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, pp. 646-654, 2009.
- [189] M. Mureddu, I. Ferino, E. Rombi, M. G. Cutrufello, P. Deiana, A. Ardu, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Cannas, «ZnO/SBA-15 composites for mid-temperature removal of H_2S : Synthesis, performance and regeneration studies», *Fuel*, vol. 102, pp. 691-700, 2012.
- [190] X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao, J. Jia, «Low-temperature H_2S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles», *Chemical Engineering Journal*, vol. 142, pp. 48-55, 2008.
- [191] Q. Jiang, Z. Y. Wu, Y. M. Wang, Y. Cao, C. F. Zhou, J. H. Zhu, «Fabrication of photoluminescent ZnO/SBA-15 through directly dispersing zinc nitrate into the as-prepared mesoporous silica occluded with template», *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 1536-1542, 2006.
- [192] J. Du, H. Xu, J. Shen, J. Huang, W. Shen, D. Zhao, «Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over M/SBA-15 (M=Al, Zn) catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 296, pp. 186-193, 2005.
- [193] F. Habimana, X. Li, S. Ji, B. Lang, D. Sun, C. Li, «Effect of Cu promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for partial oxidation of methane to syngas», *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 18, pp. 392-398, 2009.
- [194] H. Zhu, M. Xue, H. Chen, J. Shen, «Dispersion of nano nickel particles over SBA-15 modified by carbon films on pore wall», *Catalysis Letters*, vol. 134, pp. 93-101, 2010.
- [195] Y. Xu, Q. Jiang, Y. Cao, Y. L. Wei, Z. Y. Yun, J. H. Xu, Y. Wang, C. F. Zhou, L. Y. Shi, J. H. Zhu, «The synthesis of novel porous functional materials for use as nitrosamine traps», *Advances Functional Materials*, vol. 14, nº 11, pp. 1113-1123, 2004.
- [196] R. Zhang, D. Shi, Y. Zhao, B. Chen, J. Xue, X. Liang, Z. Lei, «The reaction of $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ over the mesoporous SBA-15 supported transition metal catalysts», *Catalysis Today*, vol. 175, pp. 26-33, 2011.
- [197] F. Bin, C. Song, G. Lv, J. Song, X. Cao, H. Pang, K. Wang, «Structural characterization and selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia: a comparison between



Co/ZSM-5 and Co/SBA-15», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 26262-26274, 2012.

- [198] L. Hu, X. Yang, S. Dang, «An easily recyclable Co/SBA-15 catalyst: heterogeneous activation of peroxymonosulfate for the degradation of phenol in water», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, pp. 19-26, 2011.
- [199] X. Xu, J. Li, Z. Hao, W. Zhao, C. Hu, «Characterization and catalytic performance of Co/SBA-15 supported gold catalysts for CO oxidation», *Materials Research Bulletin*, vol. 41, pp. 406-413, 2006.
- [200] H. Huang, Y. Ji, Z. Qiao, C. Zhao, J. He, H. Zhang, «Preparation, characterization, and application of magnetic Fe-SBA-15 mesoporous silica molecular sieves», *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, vol. 2010, pp. 1-7, 2010.
- [201] L. Xiang, S. Royer, H. Zhang, J.-M. Tatibouët, J. Barrault, S. Valange, «Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co-condensation routes», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, pp. 1175-1184, 2009.
- [202] X.-L. Yang, R. Gao, W.-L. Dai, K. Fan, «Influence of tungsten precursors on the structure and catalytic properties of $WO_3/SBA-15$ in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 3819-3826, 2008.
- [203] L. Dimitrov, R. Palcheva, A. Spojakina, K. Jiratova, «Synthesis and characterization of W-SBA-15 and W-HMS as supports for HDS», *Journal of Porous Materials*, vol. 18, pp. 425-434, 2011.
- [204] N. Navarro Ordoñez, «Desarrollo y prueba de un material adsorbente de CO_2 y de SO_2 en corrientes gaseosas», Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 2009.
- [205] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, «Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 65, pp. 1-29, 2003.
- [206] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, «Surface area and pore texture of catalysts», *Catalysis Today*, vol. 41, pp. 207-219, 1998.
- [207] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, «Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 153, pp. 100-114, 2012.
- [208] W. J. J. Stevens, K. Lebeau, M. Mertens, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, «Investigation of the morphology of the mesoporous SBA-16 and SBA-15 materials», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 9183-9187, 2006.



- [209] M. Shakeri, R. J. M. Klein Gebbink, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, «Control and assessment of plugging of mesopores in SBA-15 materials», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 170, pp. 340-345, 2013.
- [210] T. Tsoncheva, G. Issa, T. Blasco, M. Dimitrov, M. Popova, H. Hernández, D. Kovacheva, G. Atanasova, J. M. López Nieto, «Catalytic VOCs elimination over copper and cerium oxide modified mesoporous SBA-15 silica», *Applied Catalysis A: General*, vol. 453, pp. 1-12, 2013.
- [211] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, «Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters», *Journal of Catalysis*, vol. 220, pp. 486-499, 2003.
- [212] Q. Tang, S. Hu, Y. Chen, Z. Guo, Y. Hu, Y. Chen, Y. Yang, «Highly dispersed manganese oxide catalysts grafted on SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic application in trans-stilbene epoxidation», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 132, pp. 501-509, 2010.
- [213] L. Y. Lizama Hoth, «Síntesis, caracterización y evaluación de actividad de nuevos catalizadores de HDS preparados a partir de heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$ y $H_3PW_{12}O_{40}$ soportados en SBA-15», Tesis de Maestría, Facultad de Química-Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 2006.
- [214] L. Y. Lizama Hoth, «Desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración preparados a partir de heteropoliácidos soportados en SBA-15 modificados con Al, Zr y Ti», Tesis de Doctorado, Facultad de Química-Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 2009.
- [215] R. Valdez Castro, «Síntesis y caracterización de catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados en alúmina, en la reacción de descomposición de 2-propanol,» Tesis de Maestría, CNyN-Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, México, 2009.
- [216] H. Wan, X. Li, S. Ji, B. Huang, K. Wang, C. Li, «Effect of Ni loading and $Ce_xZr_{1-x}O_2$ promoter on Ni-based SBA-15 catalysts for steam reforming of methane», *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 16, pp. 139-147, 2007.
- [217] H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun, Z. Liu, «Preparation, characterization and activities of the nano-sized Ni/SBA-15 catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia», *Applied Catalysis A: General*, vol. 337, pp. 138-147, 2008.
- [218] A. Loaiza-Gil, M. Villarroel, J. F. Balbuena, M. A. Lacruz, S. Gonzalez-Cortés, «Thermal decomposition study of silica-supported nickel catalyst synthesized by the ammonia method», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 281, pp. 207-213, 2008.



- [219] E. Byambajav, Y. Ohtsuka, «Hydrocracking of asphaltene with metal catalysts supported on SBA-15», *Applied Catalysis A: General*, vol. 252, pp. 193-204, 2003.
- [220] S. Ren, P. Zhang, H. Shui, Z. Lei, Z. Wang, S. Kang, «Promotion of Ni/SBA-15 catalyst for hydrogenation of naphthalene by pretreatment with ammonia/water vapour», *Catalysis Communications*, vol. 12, pp. 132-136, 2010.
- [221] F. Mariño, B. Schönbrod, M. Moreno, M. Jobbágy, G. Baronetti, M. Laborde, «CO preferential oxidation over CuO-CeO₂ catalysts synthesized by urea thermal decomposition method», *Catalysis Today*, vol. 133-135, pp. 735-742, 2008.
- [222] Z. Liu, M. D. Amiridis, Y. Chen, «Characterization of CuO supported on tetragonal ZrO catalysts for N₂O decomposition to N₂», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 1251-1255, 2005.
- [223] J. Zheng, W. Zhu, C. Ma, Y. Hou, W. Zhang, Z. Wang, «Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on the high dispersed SBA-15 supported copper catalyst prepared by the ion-exchange method», *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 99, pp. 455-462, 2010.
- [224] X. Zhang, N. Huang, G. Wang, W. Dong, M. Yang, Y. Luan, Z. Shi, «Synthesis of highly loaded and well dispersed CuO/SBA-15 via an ultrasonic post-grafting method and its application as a catalyst for the direct hydroxylation of benzene to phenol», *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 177, pp. 47-53, 2013.
- [225] C.-H. Tu, A.-Q. Wang, M.-Y. Zheng, X.-D. Wang, T. Zhang, «Factors influencing the catalytic activity of SBA-15-supported copper nanoparticles in CO oxidation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 297, pp. 40-47, 2006.
- [226] C. Ochoa-Hernández, Y. Yang, P. Pizarro, V. A. de la Peña O'Shea, J. M. Coronado, D. P. Serrano, «Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15», *Catalysis Today*, vol. 210, pp. 81-88, 2013.
- [227] L. Jia, L. Jia, D. Li, B. Hou, J. Wang, Y. Sun, «Silylated Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis», *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, pp. 488-493, 2011.
- [228] T. CongLiang, L. JinLin, L. Kong Yong, «Effect of the pore size of Co/SBA-15 isomorphically substituted with zirconium on its catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis», *Science China Chemistry*, vol. 53, pp. 2551-2559, 2010.
- [229] I. Sabaj Abumohor, «Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor», Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas-Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile, 2010.



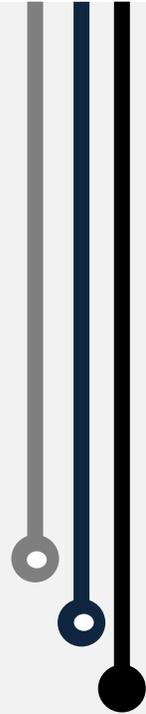
- [230] H. Pérez, P. Navarro, J. J. Delgado, M. Montes, «Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: Influence of the manganese precursor», *Applied Catalysis A: General*, vol. 400, pp. 238-248, 2011.
- [231] J. Trawczynski, B. Bielak, W. Mista, «Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts—effect of the carrier», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 55, pp. 277-285, 2005.
- [232] J. Carnö, M. Ferrandon, E. Björnbom, S. Järas, «Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers», *Applied Catalysis A: General*, vol. 155, pp. 265-281, 1997.
- [233] G. Chen, C.-Y. Guo, X. Zhang, Z. Huang, G. Yuan, «Direct conversion of syngas to ethanol over Rh/Mn-supported on modified SBA-15 molecular sieves: Effect of supports», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 456-461, 2011.
- [234] T. Herranz, S. Rojas, F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J. L. G. Fierro, «Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts. Influence of the preparation route», *Applied Catalysis A: General*, vol. 308, pp. 19-30, 2006.
- [235] H. H. P. Yiu, M. A. Keane, Z. A. D. Lethbridge, M. R. Lees, A. J. El Haj, J. Dobson, «Synthesis of novel magnetic iron metal–silica (Fe–SBA-15) and magnetite–silica (Fe₃O₄–SBA-15) nanocomposites with a high iron content using temperature-programed reduction», *Nanotechnology*, vol. 19, pp. 1-7, 2008.
- [236] K. Chen, Q. Yan, «CO hydrogenation over zirconia supported iron catalysts promoted with rare earth oxides», *Applied Catalysis A: General*, vol. 158, pp. 215-223, 1997.
- [237] W. K. Józwiak, P. Zielinski, T. Paryjczak, «Temperature-programmed reduction of Rh/ZnO catalysts», *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 37, pp. 193-198, 1988.
- [238] W. Jianxin, L. Laitao, «A comparative study of partial oxidation of methanol over zinc oxide supported metallic catalysts», *Catalysis Letters*, vol. 126, pp. 325-332, 2008.
- [239] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, A. I. Páez, «Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 148, pp. 177-182, 2002.
- [240] X.-L. Yang, W.-L. Dai, R. Gao, K. Fan, «Characterization and catalytic behavior of highly active tungsten-doped SBA-15 catalyst in the synthesis of glutaraldehyde using an anhydrous approach», *Journal of Catalysis*, vol. 249, pp. 278-288, 2007.
- [241] V. Logie, G. Maire, D. Michel, J.-L. Vignes, «Skeletal isomerization of hexenes on tungsten oxide supported on porous α -Alumina», *Journal of Catalysis*, vol. 188, pp. 90-101, 1999.



- [242] T. Zhang, M. D. Amiridis, «Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 167, pp. 161-172, 1998.
- [243] M. Matsukata, T. Matsushita, K. Ueyama, «A circulating fluidized bed CH₄ reformer: Performance of supported Ni catalysts», *Energy & Fuels*, vol. 9, pp. 822-828, 1995.
- [244] P. Ammendola, R. Chirone, L. Lissi, G. Ruoppolo, G. Russo, «Copper catalysts for H₂ production via CH₄ decomposition», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 226, pp. 31-39, 2007.
- [245] P. Jana, V. A. de la Peña O'Shea, J. M. Coronado, D. P. Serrano, «Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 10285-10294, 2010.
- [246] M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, A. L. Chuvilin, G. G. Kuvshinov, «Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments», *Journal of Catalysis*, vol. 201, pp. 183-197, 2001.
- [247] I. Martin-Gullon, J. Vera, J. A. Conesa, J. L. González, C. Merino, «Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor», *Carbon*, vol. 44, pp. 1572-1580, 2006.
- [248] I. Calette Martínez, «Descomposición de metano en catalizadores Ni y Co-Mo soportados en SiO₂ para la formación de nanotubos de carbón y producción de hidrógeno», Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F., 2006.
- [249] C. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li, «Carbon nanotubes and onions from methane decomposition using Ni/Al catalysts», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 97, pp. 109-115, 2006.
- [250] D. Sebastián del Río, «Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono. Aplicación como soporte de electrocatalizadores», Tesis de Doctorado, CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España, 2011.



APENDICES





APÉNDICE A



A1.- CÁLCULOS REALIZADOS PARA LA INCORPORACIÓN DE LAS FASES METÁLICAS AL SOPORTE

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo como se mencionó en el desarrollo experimental por el método de impregnación incipiente a partir de las disoluciones de sales precursoras. A continuación se muestran los cálculos que se realizaron para una carga metálica de 30% en peso de Níquel en 1g de SBA-15.

$$\% \text{ Carga metálica} = \frac{W_{\text{metal}}}{W_{\text{metal}} + W_{\text{soporte}}} * 100 \quad (\text{A1})$$

$$\frac{30}{100} = \frac{W_{\text{metal}}}{W_{\text{metal}} + 1\text{g}}$$

$$0.30 = (W_{\text{metal}} + 1\text{g}) = W_{\text{metal}}$$

$$0.30W_{\text{metal}} + 0.30\text{g} = W_{\text{metal}}$$

$$W_{\text{metal}} - 0.30W_{\text{metal}} = 0.30\text{g}$$

$$0.7W_{\text{metal}} = 0.30\text{ g}$$

$$W_{\text{metal}} = \frac{0.30\text{ g}}{0.70}$$

$$W_{\text{metal}} = 0.429\text{ g de Ni}$$

$$\begin{aligned} 0.429\text{ g Ni} * \left(\frac{1\text{ mol Ni}}{58.69\text{ g Ni}} \right) * \left(\frac{1\text{ mol Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{ mol Ni}} \right) * \left(\frac{290.79\text{ g Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{ mol Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}} \right) \\ = 2.126\text{ g Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Para el cálculo del número de moles de níquel:

$$\text{mol Ni} = \frac{W_{\text{metal}}}{\text{PM Ni}} \quad (\text{A2})$$

$$\text{mol Ni} = \frac{0.429\text{ g Ni}}{58.69\text{ g Ni}} = \mathbf{0.0073\text{ moles de Ni}}$$



El volumen de impregnación del SBA-15 con etanol fue de 3 ml/g, por lo que se prepararon 5 ml de una disolución, para este caso de nitrato de níquel hexahidratado.

$$3 \frac{\text{ml}}{\text{g SBA}} * 1 \text{ g SBA} = 3 \text{ ml}$$

$$5 \text{ ml} * \frac{2.126 \text{ g Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{3 \text{ ml}} = \mathbf{3.543 \text{ g Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}$$

El procedimiento para el cálculo de la carga metálica de los demás materiales (Cu, Co, Fe, Mn, Zn y W) fue similar, la base del cálculo fue de 0.0073 moles, esto se realizó con la finalidad de tener el mismo número de moles de cada uno de los materiales preparados y poder comparar sus actividades catalíticas.

Para la impregnación del Cu en 1g de soporte, los cálculos son los siguientes:

$$0.0073 \text{ mol Cu} * \frac{1 \text{ mol Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2}{1 \text{ mol Cu}} * \frac{181.63 \text{ g Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2}{1 \text{ mol Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2} = 1.326 \text{ g Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2$$

La pureza del precursor es del 98%, por lo tanto, la cantidad de sal de cobre que se necesitó fue de:

$$\text{g Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2 = \frac{(100\%)(1.326 \text{ g Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2)}{98\%} = 1.353 \text{ g Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2$$

$$5 \text{ mL} * \frac{1.353 \text{ g Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2}{3 \text{ mL}} = \mathbf{2.255 \text{ g Cu(CO}_2\text{CH}_3)_2}$$

Para la preparación del material con Co soportado en 1g de soporta, los cálculos son los siguientes:

$$0.0073 \text{ mol Co} * \frac{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}} * \frac{291.04 \text{ g Co(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}} \\ = 2.125 \text{ g Co(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$$

$$5 \text{ mL} * \frac{2.125 \text{ g Co(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{3 \text{ mL}} = \mathbf{3.542 \text{ g Co(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}$$



Los cálculos para la preparación del material con Mn en 1g de soporte:

$$0.0073 \text{ mol Mn} * \frac{1 \text{ mol Mn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Mn}} * \frac{286.95 \text{ g Mn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Mn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}} \\ = 2.095 \text{ g Mn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$$

$$5 \text{ mL} * \frac{2.095 \text{ g Mn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{3 \text{ mL}} = \mathbf{3.492 \text{ g Mn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}$$

Para la impregnación de Fe en 1g de soporte, se realizó los siguientes cálculos:

$$0.0073 \text{ mol Fe} * \frac{1 \text{ mol Fe(NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe}} * \frac{404 \text{ g Fe(NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Fe(NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}} = 2.950 \text{ g Fe(NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}$$

$$5 \text{ mL} * \frac{2.950 \text{ g Fe(NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}}{3 \text{ mL}} = \mathbf{4.917 \text{ g Fe(NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}}$$

A continuación se muestran los cálculos pertenecientes en la preparación del material con Zn soportado en 1g de la SBA-15:

$$0.0073 \text{ mol Zn} * \frac{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn}} * \frac{297.47 \text{ g Zn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Zn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}} \\ = 2.172 \text{ g Zn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$$

$$5 \text{ mL} * \frac{2.172 \text{ g Zn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{3 \text{ mL}} = \mathbf{3.62 \text{ g Zn(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}$$

Por último, los cálculos para el material con W soportados en 1g de SBA-15 son los siguientes:

$$0.0073 \text{ mol W} * \frac{1 \text{ mol (NH}_4)_10\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6}{12 \text{ moles W}} * \frac{3060.46 \text{ g (NH}_4)_10\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6}{1 \text{ mol (NH}_4)_10\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6} \\ = 1.862 \text{ g (NH}_4)_10\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$$

$$5 \text{ mL} * \frac{1.862 \text{ g (NH}_4)_10\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6}{3 \text{ mL}} = \mathbf{3.104 \text{ g (NH}_4)_10\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6}$$



APÉNDICE B

**B1.- Tarjetas cristalográficas utilizadas en este trabajo.**

00-058-0344

Jan 17, 2013 1:19 PM (supervisor)

Status Primary QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Si O₂ Empirical Formula: O₂ Si Weight %: O53.26 Si46.74
Atomic %: O66.67 Si33.33 Compound Name: Silicon Oxide Common Name: SBA-15

Radiation: CuK α λ : 1.5418Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer

Reference: "Hydrothermal stability of SBA-15 and related ordered mesoporous silicas with plugged pores.". Celer, E., Kruk, M., Zuzek, Y., Jaroniec, M. J. Mater. Chem. 16, 2824 (2006).

Author's Cell [AuthCell a: 115.0Å AuthCell c: 115.0Å] Reference: Ibid.

Molecular Weight: 60.08 Crystal Data [XtlCell Vol: 0.00Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Cement and Hydration Product, Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern, Zeolite Entry Date: 07/27/2007 Last Modification Date: 01/24/2009

Database Comments: General Comments: Hexagonal, 2 dimension, S.G.=P6mm. Physical property: Specific surface area = 893 m²/g; total pure volume = cm³/g; micropore volume = 0.17 cm³/g; pore width = 10.3 nm. Sample Preparation: A mixture of tetraethylorthosilicate (TEOS), poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer template (Pluronic P-123, BASF, EO20PO70EO20), "H Cl" and "H₂ O" (molar ratios: 1:0.0167:5.82:190) was vigorously stirred at 313 K for 1 day and then heated at 373 K for 2 days under static conditions. The sample was filtered, washed, oven dried at 353 K and calcined at 813 K for 6 hours.

00-058-0344 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
0.9100	97.000000	100	1	0	0		1.7654	50.000000	9	2	0	0		2.5963	34.000000	<1	3	0	0	
1.5378	57.400000	15	1	1	0		2.3291	37.900000	1	2	1	0		2.9426	30.000000	<1	2	2	0	

00-004-0835

Jan 25, 2013 11:32 AM (supervisor)

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni O Empirical Formula: Ni O Weight %: Ni78.58 O21.42
Atomic %: Ni50.00 O50.00 Compound Name: Nickel Oxide Mineral Name: Bunsenite, syn

Radiation: CuK α 1 λ : 1.5405Å Intensity: Diffractometer I/I₀: 3.3 Reference: Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 I, 47 (1953).SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225) Author's Cell [AuthCell a: 4.1769Å AuthCell Vol: 72.87Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 18.22]
Dcalc: 6.809g/cm³ Dmeas: 6.899g/cm³ SS/FOM: F(10) = 36.6(0.027, 10) Reference: Ibid.

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 74.70

Crystal Data [XtlCell a: 4.177Å XtlCell b: 4.177Å XtlCell c: 4.177Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00° XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 72.87Å³

XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]

Reduced Cell [RedCell a: 2.954Å RedCell b: 2.954Å RedCell c: 2.954Å RedCell α : 60.00° RedCell β : 60.00° RedCell γ : 60.00° RedCell Vol: 18.22Å³] $\pi\omega\beta$: =2.73 Reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 500

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 1313-99-1 Pearson: cF8.00 Prototype Structure: Na Cl Prototype Structure (Alpha Order): Cl Na

Mineral Classification: Halite (Group), oxide (Subgroup)

Subfile(s): Alternate Pattern, Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern

Last Modification Date: 01/24/2009

Cross-Ref PDF #s: 00-001-1239 (Deleted), 00-002-1216 (Deleted), 00-022-1189 (Alternate), 00-044-1159 (Primary), 00-047-1049 (Primary), 01-071-1179 (Primary), 01-071-4750 (Alternate), 01-071-4751 (Alternate), 01-073-1519 (Alternate), 01-073-1523 (Alternate), 01-075-0197 (Alternate), 01-075-0269 (Alternate), 01-078-0423 (Alternate), 01-078-0429 (Alternate), 01-078-0643 (Alternate), 01-089-7130 (Alternate), 03-065-2901 (Alternate), 03-065-5745 (Alternate), 04-001-9373, 04-011-8441, 04-011-9039, 04-011-9041, 04-012-5501, 04-012-6347

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-001-1239, 00-002-1216 and 00-003-1287. See PDF 00-047-1049. See PDF 01-071-1179. Analysis: Spectroscopic analysis shows faint traces of Mg, Si and Ca. Color: Green. General Comments: Known to be distorted to a rhombohedral cell. Sample Source or Locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-004-0835 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	
37.2797	2.410000	91	1	1	1		75.4425	1.259000	16	3	1	1		107.0050	0.958200	7	3	3	1		146.6950	0.804000	7	5	1	1		
43.2966	2.088000	100	2	0	0		79.3908	1.206000	13	2	2	2		111.1540	0.933800	21	4	2	0									
62.9153	1.476000	57	2	2	0		95.0795	1.044100	8	4	0	0		129.2020	0.852700	17	4	2	2									



00-005-0661

Jan 25, 2013 11:56 AM (supervisor)

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Cu O Empirical Formula: Cu O Weight %: Cu79.89 O20.11
Atomic %: Cu50.00 O50.00 Compound Name: Copper Oxide Mineral Name: Tenorite, syn

Radiation: CuKα1 λ: 1.5405Å Intensity: Diffractometer I/Ic: 1.9 Reference: Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 I, 49 (1953).

SYS: Monoclinic SPGR: C2/c (15)
Author's Cell [AuthCell a: 4.684Å AuthCell b: 3.425Å AuthCell c: 5.129Å AuthCell α: 99.47° AuthCell β: 81.16Å³ AuthCell Z: 4.00
AuthCell MolVol: 20.29] Dcalc: 6.51g/cm³ SS/FOM: F(30) = 17.5(0.037, 46) Reference: Ibid.

Space Group: C2/c (15) Molecular Weight: 79.55
Crystal Data [XtlCell a: 5.129Å XtlCell b: 3.425Å XtlCell c: 4.684Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 99.47° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 81.16Å³
XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.4975 c/b: 1.3676]
Reduced Cell [RedCell a: 2.901Å RedCell b: 2.901Å RedCell c: 5.129Å RedCell α: 82.37° RedCell β: 82.37° RedCell γ: 72.35° RedCell Vol: 40.58Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mC8.00 Prototype Structure: Cu O Prototype Structure (Alpha Order): Cu O LPF Prototype Structure: Cu O,mS8,15
LPF Prototype Structure (Alpha Order): Cu O

Subfile(s): Alternate Pattern, Battery Material, Common Phase, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral ,Synthetic), NBS Pattern, Superconducting Material (Superconductor Related Materials)

Last Modification Date: 01/24/2009 Cross-Ref PDF #'s: 00-044-0706 (Primary), 00-045-0937 (Alternate), 00-048-1548 (Primary), 04-007-1375, 04-012-7238

Database Comments: Additional Patterns: See PDF 00-048-1548. Analysis: Spectroscopic analysis: faint traces of Fe and Mg. Color: Black. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Cornwall, England: R3R%=211-25.7, Disp.=Std. Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey Company. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Vickers Hardness Number: VHN100=304-339. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-005-0661 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
32.5204	2.751000	12	1	1	0		61.5695	1.505000	20	-1	1	3		83.3482	1.158500	2	3	1	2	
35.4512	2.530000	49	0	0	2		65.8059	1.418000	12	0	2	2		83.6049	1.155600	4	4	0	0	
35.5528	2.523000	100	-1	1	1		66.2270	1.410000	15	-3	1	1		86.5860	1.123300	2	-4	0	2	
38.7305	2.323000	96	1	1	1		68.1396	1.375000	19	2	2	0		89.7630	1.091600	6	-1	3	1	
38.9221	2.312000	30	2	0	0		72.4144	1.304000	7	3	1	1		91.6818	1.073700	2	1	3	1	
46.3076	1.969000	3	-1	1	2		75.0225	1.265000	6	0	0	4		95.6473	1.039400	<1	2	0	4	
48.7614	1.866000	25	-2	0	2		75.2317	1.262000	7	-2	2	2		98.3671	1.017800	3	0	2	4	
51.3452	1.778000	2	1	1	2		80.1803	1.196100	2	-2	0	4		99.7468	1.007400	4	3	1	3	
53.4110	1.714000	8	0	2	0		82.3753	1.169700	5	-3	1	3		101.8670	0.992100	<1	4	0	2	
58.3151	1.581000	14	2	0	2		83.0416	1.162000	3	2	2	2		103.5080	0.980800	4	-1	1	5	

00-042-1467

Jan 25, 2013 11:38 AM (supervisor)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Co3 O4 Empirical Formula: Co3 O4 Weight %: Co73.42 O26.58
Atomic %: Co42.86 O57.14 Compound Name: Cobalt Oxide

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 15.00 Intensity: Diffractometer I/Ic: 3.1(3)
Reference: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990).

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227) Author's Cell [AuthCell a: 8.0837Å AuthCell Vol: 528.24Å³ AuthCell Z: 8.00 AuthCell MolVol: 66.03]
Dcalc: 6.056g/cm³ SS/FOM: F(21) = 263.2(0.0032, 25) Reference: Ibid.

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 240.80
Crystal Data [XtlCell a: 8.084Å XtlCell b: 8.084Å XtlCell c: 8.084Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 528.24Å³
XtlCell Z: 8.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.0000]
Reduced Cell [RedCell a: 5.716Å RedCell b: 5.716Å RedCell c: 5.716Å RedCell α: 60.00° RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 132.06Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF56.00 Prototype Structure: Al2 Mg O4 Prototype Structure (Alpha Order): Al2 Mg O4
Subfile(s): Common Phase, Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 02/28/1991 Last Modification Date: 01/24/2009

Cross-Ref PDF #'s: 00-009-0418 (Alternate), 04-002-0644, 04-002-2531, 04-003-0984, 04-005-4386, 04-005-4609, 04-005-7243, 04-006-3982, 04-006-7187, 04-006-9070, 04-006-9495, 04-007-8056, 04-008-2376, 04-008-3173, 04-008-3317

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-009-0418. Color: Black. General Comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts=4.0%. Validated by calculated pattern. Sample Source or Locality: Sample obtained from Fischer Scientific. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

00-042-1467 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
19.0001	4.667000	19	1	1	1		59.3573	1.555700	29	5	1	1		82.6251	1.166800	2	4	4	4	
31.2711	2.858000	34	2	2	0		65.2358	1.429000	34	4	4	0		85.7592	1.132000	1	7	1	1	
36.8517	2.437000	100	3	1	1		68.6283	1.366400	2	5	3	1		90.9737	1.080200	3	6	4	2	
38.5407	2.334000	9	2	2	2		74.1167	1.278200	2	6	2	0		94.0963	1.052400	9	7	3	1	
44.8084	2.021000	19	4	0	0		77.3384	1.232800	7	5	3	3		99.3303	1.010500	3	8	0	0	
55.6546	1.650100	8	4	2	2		78.4030	1.218700	4	6	2	2		107.9040	0.952700	2	6	6	0	



00-024-0735

May 19, 2014 12:03 PM (supervisor)

Status Primary QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Mn O₂ Empirical Formula: Mn O₂ Weight %: Mn63.19 O36.81
Atomic %: Mn33.33 O66.67 Compound Name: Manganese Oxide Mineral Name: Pyrolusite, syn Common Name: manganese black

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å I/Ic: 2.7 Reference: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 10, 39 (1972).

SYS: Tetragonal SPGR: P42/mnm (136)

Author's Cell [XtlCell a: 4.3999(1)Å XtlCell b: 2.8740(1)Å XtlCell c: 2.8740(1)Å AuthCell Vol: 55.64Å³ AuthCell Z: 2.00 AuthCell MolVol: 27.82] Dcalc: 5.189g/cm³
SSiFOM: F(2θ) = 51.0(0.0158, 36) Reference: Ibid.

Space Group: P42/mnm (136) Molecular Weight: 86.94

Crystal Data [XtlCell a: 4.400Å XtlCell b: 4.400Å XtlCell c: 2.874Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 55.64Å³

XtlCell Z: 2.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 0.6532]

Reduced Cell [RedCell a: 2.874Å RedCell b: 4.400Å RedCell c: 4.400Å RedCell α: 90.00° RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 55.64Å³]

2V: =5.06(2) Reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 562

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP6.00 Prototype Structure: Ti O₂ Prototype Structure (Alpha Order): O₂ Ti Mineral Classification: Rutile (Supergroup), 1Q (Group)

Subfile(s): Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern, Primary Pattern

Last Modification Date: 01/24/2009

Cross-Ref PDF #s: 00-012-0716 (Deleted), 00-050-0866 (Primary), 01-071-0071 (Primary), 01-081-2261 (Alternate), 04-002-1256, 04-002-3083, 04-003-1024, 04-003-2342, 04-004-9017, 04-005-4365, 04-005-4881, 04-006-5427, 04-006-6397, 04-006-8122, 04-007-3893, 04-007-5822, 04-009-8106

Additional Patterns: To replace 00-012-0716 and validated by calculated pattern. See PDF 01-081-2261. Color: Dark gray. General Comments: Pattern reviewed by Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Polymorphism/Phase Transition: "Mn O₂" occurs in several crystal modifications. The mineral ramsdellite, α-"Mn O₂", is represented by 7-222. A number of poorly crystallized synthetic polymorphs are represented by 12-141 14-644. Reflectance: Opaque mineral optical data on different material from Thuringia, East Germany: R3R%=29.0-40.0, Disp.=Std. Sample Source or Locality: The sample was obtained from Baker Chemical Co., Phillipsburg, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Vickers Hardness Number: VHN100=146-243. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-024-0735 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
28.6804	3.110000	100	1	1	0		67.2395	1.391200	8	3	1	0		86.5957	1.123200	5	3	2	1		123.7530	0.873400	3	4	0	2	
37.3279	2.407000	55	1	0	1		68.5538	1.367700	<1	2	2	1		88.8950	1.100000	2	4	0	0		126.4200	0.862900	3	5	1	0	
41.0097	2.199000	8	2	0	0		72.2603	1.306400	20	3	0	1		92.3241	1.067900	2	4	1	0		126.8170	0.861400	8	2	1	3	
42.8228	2.110000	16	1	1	1		72.3818	1.304500	20	1	1	2		93.7239	1.055600	6	2	2	2		128.0860	0.856700	<1	4	1	2	
46.0811	1.958100	5	2	1	0		75.9100	1.252400	1	3	1	1		95.9406	1.037000	3	3	3	0		132.6710	0.841000	7	3	3	2	
56.6517	1.623400	55	2	1	1		78.3646	1.219200	<1	3	2	0		100.7860	0.999800	11	3	1	2								
59.3699	1.555400	14	2	2	0		79.6360	1.202900	3	2	0	2		103.0650	0.983800	3	4	2	0								
64.8279	1.437000	8	0	0	2		83.1814	1.160400	1	2	1	2		110.7620	0.936000	3	1	0	3								

00-033-0664

Jan 25, 2013 11:54 AM (supervisor)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe₂ O₃ Empirical Formula: Fe₂ O₃ Weight %: Fe69.94 O30.06

Atomic %: Fe40.00 O60.00 Compound Name: Iron Oxide Mineral Name: Hematite, syn

Common Name: burnt ochre, colcothar, crocus, crocus mantis, ferrite, indian red, Jewellers' rouge, rouge, venetian red

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer I/Ic: 2.4 Reference: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 18, 37 (1981).

SYS: Rhombohedral SPGR: R-3c (167)

Author's Cell [AuthCell a: 5.0356(1)Å AuthCell b: 5.036Å AuthCell c: 13.7489(7)Å AuthCell Vol: 301.93Å³ AuthCell Z: 6.00 AuthCell MolVol: 50.32] Dcalc: 5.27g/cm³

Dmeas: 5.26g/cm³ SSiFOM: F(30) = 69.1(0.0111, 39) Melting Point: 1623-1633 K Reference: Ibid.

Space Group: R-3c (167) Molecular Weight: 159.69

Crystal Data [XtlCell a: 5.036Å XtlCell b: 5.036Å XtlCell c: 13.749Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 120.00° XtlCell Vol: 301.93Å³

XtlCell Z: 6.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.0000 c/b: 2.7303]

Reduced Cell [RedCell a: 5.036Å RedCell b: 5.036Å RedCell c: 5.427Å RedCell α: 62.36° RedCell β: 62.36° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 100.64Å³]

εα: =2.94 πωβ: =3.22 Sign: =- Reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 529 (1944)

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 1309-37-1 Pearson: hR10.00 Prototype Structure: Al₂ O₃ Prototype Structure (Alpha Order): Al₂ O₃

Mineral Classification: Corundum (Supergroup), corundum (Group)

Subfile(s): Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern, Pharmaceutical (Excipient), Pigment/Dye, Primary Pattern

Entry Date: 01/25/1983 Last Modification Date: 01/24/2009

00-001-1053 (Alternate), 00-013-0534 (Deleted), 00-024-0072 (Deleted), 01-072-0469 (Alternate), 01-073-2234 (Alternate), 01-079-0007 (Alternate), 01-085-0599 (Alternate), 01-086-0550 (Alternate), 01-087-1164 (Alternate), 01-087-1165 (Deleted), 01-087-1166 (Alternate), 04-002-2983, 04-002-4944, 04-002-5211, 04-003-1445, 04-003-2900, 04-003-5818, 04-004-8410, 04-004-8979, 04-005-4425, 04-005-4630, 04-005-6837, 04-005-8668, 04-006-0285, 04-006-2616, 04-006-5321, 04-006-6607, 04-006-8177, 04-006-8208, 04-006-9058, 04-007-6009, 04-007-9266, 04-008-7622, 04-008-7623, 04-010-3230, 04-011-9585, 04-011-9586

Additional Patterns: To replace 00-013-0534 and validated by calculated pattern 00-024-0072. See PDF 01-079-0007. Color: Dark reddish brown. Common Name: Also called: crocus. Also called: crocus mantis. Also called: venetian red. Also called: indian red. General Comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflection (indicated by brackets) was observed. Melting Point: 1623-1633 K. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from Elba, R1R0=30.2, RR2R=26.1, Disp.=16, VHN=1038 (mean at 100, 200, 300), Color values=1 .299, .309, 29.8, 2 .299, .309, 25.7. Sample Source or Locality: Sample from Pfizer, Inc., New York, USA, heated at 800 C for 3 days.

00-033-0664 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
24.1378	3.684000	30	0	1	2		43.5177	2.077900	3	2	0	2		57.5886	1.599200	10	0	1	8		71.9354	1.311500	10	1	0	10	
33.1523	2.700000	100	1	0	4		49.4791	1.840600	40	0	2	4		62.4490	1.485900	30	2	1	4		72.2603	1.306400	6	1	1	9	
35.6112	2.519000	70	1	1	0		54.0892	1.694100	45	1	1	6		63.9891	1.453800	30	3	0	0		75.4282	1.259200	8	2	2	0	
39.2756	2.292000	3	0	0	6		56.1504	1.636700	1	2	1	1		66.0259	1.413800	<1	1	2	5		77.7269	1.227600	4	3	0	6	
40.8544	2.207000	20	1	1	3		57.4276	1.603300	5	1	2	2		69.5989	1.349700	3	2	0	8		78.7576	1.214100	2	2	2	3	



...continuación de la ficha anterior

00-033-0664 Jan 25, 2013 11:54 AM (supervisor)

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*			
80.7086	1.189600	5	1	2	8		95.6593	1.039300	3	4	0	4		113.5890	0.920600	2	0	4	8		131.8710	0.843600	5	1	2	14				
82.9368	1.163200	5	0	2	10		102.2820	0.989200	4	3	1	8		116.0400	0.908100	5	1	3	10		133.2340	0.839200	3	3	3	0				
84.9135	1.141100	7	1	3	4		104.9100	0.971500	<1	2	2	9		117.7530	0.899800	1	3	0	12		144.4480	0.808900	4	3	2	10				
88.5392	1.103500	7	2	2	6		106.6190	0.960600	5	3	2	4		118.6920	0.895400	3	2	0	14		147.9610	0.801400	4	2	4	4				
91.3427	1.076900	2	0	4	2		107.0210	0.958100	4	0	1	14		122.4260	0.878900	6	4	1	6											
93.7124	1.055700	7	2	1	10		108.0860	0.951600	5	4	1	0		125.9240	0.864800	1	2	3	8											
95.2359	1.042800	<1	1	1	12		111.5140	0.931800	2	4	1	3		128.7520	0.854300	3	4	0	10											

20-1324 Wavelength= 1.54056 i

W03	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Tungsten Oxide	3.85	100	0	0	1	1.674	10	2	4	0
	3.75	65	0	2	0	1.665	16	4	0	1
	3.69	95	2	0	0	1.657	16	4	2	0
	3.43	2	0	1	1	1.645	6	1	4	1
	3.350	10	1	2	0	1.597	2	3	3	1
	3.100	25	1	1	1	1.553	6	2	2	2
	2.686	35	0	2	1	1.535	10	2	4	1
	2.662	35	2	0	1	1.522	10	4	2	1
	2.633	50	2	2	0	1.493	6	3	4	0
	2.525	6	1	2	1	1.486	6	4	3	0
	2.173	16	2	2	1					
	2.099	2	0	3	1					
	2.056	2	3	2	0					
	2.018	10	1	3	1					
	1.998	6	3	1	1					
	1.923	20	0	0	2					
	1.878	10	0	4	0					
	1.846	20	4	0	0					
	1.820	10	1	4	0					
	1.806	16	1	1	2					
	1.712	10	0	2	2					
	1.706	10	2	0	2					
	1.688	16	0	4	1					

Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:
 Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:
 Ref: Roth, Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A, 70, 281 (1966)
 Sys.: Orthorhombic S.G.: P
 a: 7.384 b: 7.512 c: 3.846 A: 0.9830 C: 0.5120
 α: β: γ: Z: [4] mp:
 Ref: Ibid.
 Dx: 7.219 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 39(.0152 , 51)
 CAS #: 1314-35-8. Stabilized with 2% Nb2 O5. PSC: oP16.
 Mwt: 231.85. Volume[CD]: 213.33.



APÉNDICE C

**C1.- Desarrollo de la ecuación y cálculo de la constante de velocidad de reacción.**

Para el cálculo de la constante de velocidad de reacción (k), se empleó las ecuaciones de diseño de un reactor le lecho fijo (Packed-Bed Reactor, PBR).

$$W = F_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (C1)$$

Sabiendo que:

$$F_{A_0} = C_{A_0} * v_0 \quad (C2)$$

$$\tau = \frac{W}{v_0} \quad (C3)$$

Sustituyendo las ecuaciones C2 y C3 en la ecuación C1:

$$W = C_{A_0} * v_0 \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\frac{W}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (C4)$$

De la ley de velocidad de reacción que está una función de la concentración mediante la siguiente ecuación:

$$-r_A = k * C_A^n \quad (C5)$$

Despejando C_A de la ecuación C2, se obtiene:

$$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A_0}(1 - X_A)}{v} \quad (C6)$$

Debido a que la reacción se lleva en fase gaseosa, entonces tenemos que:



$$v = v_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T_f}{T_0} \right) (1 + \varepsilon X_A)$$

El sistema de reacción se llevó a cabo de manera isotérmica e isobárica ($P_0=P$, $T_0=T_f$):

$$v = v_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T_f}{T_0} \right) (1 + \varepsilon X_A)$$

$$v = v_0 (1 + \varepsilon X_A) \quad (C7)$$

Sustituyendo la ecuación C7 en la ecuación C7:

$$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A_0}(1 - X_A)}{v_0 (1 + \varepsilon X_A)}$$

$$C_A = C_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon X_A)} \quad (C8)$$

Sustituyendo la ecuación C8 en la ecuación de velocidad de reacción (C5):

$$-r_A = k \left[\frac{C_{A_0} (1 - X_A)}{(1 + \varepsilon X_A)} \right]^n \quad (C9)$$

Sustituyendo la ecuación C9 en la ecuación de diseño del reactor de lecho fijo (C4):

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k \left[\frac{C_{A_0} (1 - X_A)}{(1 + \varepsilon X_A)} \right]^n}$$

Por ser una reacción de primer orden ($n=1$) se obtiene:

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon X_A) dX_A}{k * C_{A_0} (1 - X_A)}$$



$$\tau = \frac{C_{A_0}}{k * C_{A_0}} \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon X_A) dX_A}{(1 - X_A)}$$
$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon X_A) dX_A}{(1 - X_A)} \quad (C10)$$

Resolviendo la integral de la ecuación C10, se obtiene la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{1}{k} \left[(1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon X_A \right]$$
$$\tau * k = (1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon X_A$$
$$k = \frac{(1 + \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - X_A} - \varepsilon X_A}{\tau} \quad (C11)$$

Donde:

$$\varepsilon = y_{A_0} * \delta; \quad \delta = \frac{b}{a} + \frac{c}{a} - 1$$

$$\delta = \frac{1}{1} + \frac{2}{1} - 1 = 2; \quad y_{A_0} = 0.08$$

$$\varepsilon = (0.08)(2) = 0.16$$

$$\tau = \frac{W}{v_0} = \frac{0.1 \text{ g}}{0.075 \text{ l/min}} = 1.3333 \text{ g} \cdot \text{min/l}$$